

10/592, 974

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/051044

International filing date: 09 March 2005 (09.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: EP  
Number: 04101144.6  
Filing date: 19 March 2004 (19.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 11 April 2005 (11.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



**Europäisches  
Patentamt**

**European  
Patent Office**

**Office européen  
des brevets**

**Bescheinigung**

**Certificate**

**Attestation**

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

**Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°**

04101144.6

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

**R C van Dijk**



Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

Anmeldung Nr:  
Application no.: 04101144.6  
Demande no:

Anmeldetag:  
Date of filing: 19.03.04  
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.  
Klybeckstrasse 141  
4002 Basel  
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:  
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.  
If no title is shown please refer to the description.  
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Faserreaktive Farbstoffe, deren Herstellung und deren Verwendung

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)  
revendiquée(s)

Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/  
Classification internationale des brevets:

C09B/

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of  
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL  
PL PT RO SE SI SK TR LI

Faserreaktive Farbstoffe, deren Herstellung und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft faserreaktive Farbstoffe, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zum Färben oder Bedrucken von textilen Fasermaterialien.

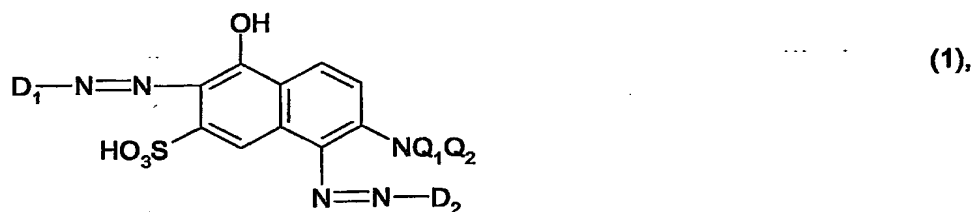
Die Praxis des Färbens mit Reaktivfarbstoffen hat in neuerer Zeit zu erhöhten Anforderungen an die Qualität der Färbungen und die Wirtschaftlichkeit des Färbeprozesses geführt. Infolge dessen besteht weiterhin ein Bedarf nach neuen Reaktivfarbstoffen, welche verbesserte Eigenschaften, insbesondere in bezug auf die Applikation, aufweisen.

Für das Färben werden heute Reaktivfarbstoffe gefordert, die eine ausreichende Substantivität haben und die zugleich eine gute Auswaschbarkeit der nicht fixierten Anteile aufweisen. Sie sollen ferner eine gute färberische Ausbeute aufweisen und hohe Reaktivität besitzen, wobei insbesondere Färbungen mit hohen Fixiergraden geliefert werden sollen. Von den bekannten Farbstoffen werden diese Anforderungen nicht in allen Eigenschaften erfüllt.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neue, verbesserte Reaktivfarbstoffe für das Färben und Bedrucken von Fasermaterialien zu finden, welche die oben charakterisierten Qualitäten in hohem Masse besitzen. Die neuen Farbstoffe sollten sich vor allem durch hohe Fixierausbeuten und hohe Faser-Farbstoff-Bindungsstabilitäten auszeichnen, und ausserdem sollten die nicht auf der Faser fixierten Anteile leicht auswaschbar sein. Sie sollten ferner Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten, beispielsweise Licht- und Nassechtheiten, ergeben.

Es hat sich gezeigt, dass mit den weiter unten definierten neuen Farbstoffen die gestellte Aufgabe weitgehend gelöst wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Reaktivfarbstoffe der Formel



worin

$Q_1$  und  $Q_2$  unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl sind,

$D_1$  den Rest einer Diazokomponente bedeutet, die ihrerseits ein Mono- oder Disazofarbstoff ist oder diesen enthält,

$D_2$  die Bedeutung von  $D_1$  hat oder für einen Rest der Formel



steht, worin

$(Q_3)_{0-3}$  für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Carboxy und Sulfo steht und

$Z_1$  ein Rest der Formel

$-SO_2-Y$  (3a),

$-NH-CO-(CH_2)_m-SO_2-Y$  (3b),

$-CONH-(CH_2)_n-SO_2-Y$  (3c),

$-NH-CO-CH(Hal)-CH_2-Hal$  (3d) oder

$-NH-CO-C(Hal)=CH_2$  (3e)

ist,

$Y$  Vinyl oder einen Rest  $-CH_2-CH_2-U$  bedeutet und  $U$  eine alkalisch abspaltbare Gruppe ist,  $m$  und  $n$  unabhängig voneinander die Zahlen 2, 3 oder 4 sind, und

$Hal$  Halogen ist.

Als C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl kommen für Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub> und Q<sub>3</sub> unabhängig voneinander z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, Isobutyl oder tert.-Butyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, in Betracht. Die Alkylreste Q<sub>1</sub> und Q<sub>2</sub> können unsubstituiert oder z.B. durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Cyano, Carboxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Phenyl, vorzugsweise Hydroxy, Sulfo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Phenyl, substituiert sein. Bevorzugt sind die entsprechenden unsubstituierten Reste.

Bevorzugt bedeutet einer der Reste Q<sub>1</sub> und Q<sub>2</sub> Wasserstoff und der andere der Reste Q<sub>1</sub> und Q<sub>2</sub> einen der zuvor genannten, gegebenenfalls substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylreste.

Besonders bevorzugt sind Q<sub>1</sub> und Q<sub>2</sub> Wasserstoff.

Als C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy kommt für Q<sub>3</sub> z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, Isobutoxy oder tert.-Butoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy und insbesondere Methoxy, in Betracht.

Als Halogen kommt für Q<sub>3</sub> z.B. Fluor, Chlor, Brom oder Jod, vorzugsweise Chlor oder Brom und insbesondere Chlor, in Betracht.

Bevorzugt steht (Q<sub>3</sub>)<sub>0-3</sub> für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Sulfo, insbesondere Methyl, Methoxy oder Sulfo.

Hal steht z.B. für Chlor oder Brom, insbesondere Brom.

Als Abgangsgruppe U kommt z.B. -Cl, -Br, -F, -OSO<sub>3</sub>H, -SSO<sub>3</sub>H, -OCO-CH<sub>3</sub>, -OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -OCO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -OSO<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder -OSO<sub>2</sub>-N(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)<sub>2</sub> in Betracht. Bevorzugt ist U eine Gruppe der Formel -Cl, -OSO<sub>3</sub>H, -SSO<sub>3</sub>H, -OCO-CH<sub>3</sub>, -OCO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder -OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, insbesondere -Cl oder -OSO<sub>3</sub>H und besonders bevorzugt -OSO<sub>3</sub>H.

Beispiele für geeignete Reste Y sind dementsprechend Vinyl, β-Brom- oder β-Chlorethyl, β-Acetoxyethyl, β-Benzoyloxyethyl, β-Phosphatoethyl, β-Sulfatoethyl und β-Thiosulfatoethyl.

Y steht bevorzugt unabhängig für Vinyl,  $\beta$ -Chlorethyl oder  $\beta$ -Sulfatoethyl, insbesondere Vinyl oder  $\beta$ -Sulfatoethyl.

m und n bedeuten bevorzugt unabhängig voneinander die Zahl 2 oder 3.

Besonders bevorzugt ist m die Zahl 3.

Besonders bevorzugt ist n die Zahl 2.

Bevorzugt bedeutet Z<sub>1</sub> einen Rest der Formel (3a), (3b) oder (3c), insbesondere der Formel (3a) oder (3c) und ganz besonders der Formel (3a), wobei für die Variablen die oben genannten Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

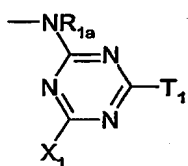
Als Substituenten des Restes D<sub>1</sub> kommen die für Azofarbstoffe üblichen Substituenten in Betracht. Als Beispiele seien die folgenden genannt: C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, worunter Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl zu verstehen ist; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, worunter Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy oder n-, iso-, sec.- oder tert.-Butoxy zu verstehen ist; Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy; Phenoxy; gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanoylamino, wie z.B. Acetylamino, Hydroxyacetylamino, Methoxyacetylamino oder Propionylamino; gegebenenfalls im Phenylteil durch Hydroxy, Sulfo, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Benzoylamino; gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-carbonylamino; gegebenenfalls im Phenylteil durch Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Phenoxycarbonylamino; Amino; gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Carboxy, Cyano, Halogen, Sulfo, Sulfato, Phenyl oder Sulfophenyl substituiertes N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl- oder N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, wie z.B. Methylamino, Aethylamino, N,N-Dimethylamino, N,N-Diethylamino,  $\beta$ -Cyanoethylamino,  $\beta$ -Hydroxyethylamino, N,N-Di- $\beta$ -Hydroxyethylamino,  $\beta$ -Sulfoethylamino,  $\gamma$ -Sulfo-n-propylamino,  $\beta$ -Sulfatoethylamino, N-Ethyl-N-(3-Sulfobenzyl)-amino, N-( $\beta$ -Sulfoethyl)-N-benzylamino; Cyclohexylamino; gegebenenfalls im Phenylteil durch Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Carboxy, Halogen oder Sulfo substituiertes N-Phenylamino oder N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-N-phenylamino; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl, z.B. Methoxy- oder Ethoxy-carbonyl; Trifluoromethyl; Nitro; Cyano; Halogen, worunter generell z.B. Fluor, Brom oder insbesondere Chlor zu

verstehen ist; Ureido; Hydroxy; Carboxy; Sulfo; Sulfomethyl; Carbamoyl; Carbamido; Sulfamoyl; gegebenenfalls im Phenylteil durch Sulfo oder Carboxy substituiertes N-Phenylsulfamoyl oder N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-N-phenylsulfamoyl; Methyl- oder Äthylsulfonyl; oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonylamino.

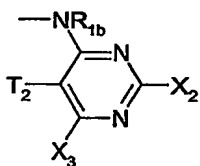
Als Substituenten des Restes D<sub>1</sub> kommen auch faserreaktive Reste in Betracht.

Unter faserreaktiven Resten, wie z.B. die oben genannten Reste der Formeln (3a) bis (3e), sind solche zu verstehen, die mit den Hydroxygruppen der Cellulose, den Amino-, Carboxy-, Hydroxy- und Thiolgruppen bei Wolle und Seide, oder mit den Amino- und eventuell Carboxygruppen von synthetischen Polyamiden unter Bildung kovalenter chemischer Bindungen zu reagieren vermögen. Die faserreaktiven Reste sind in der Regel direkt oder über ein Brückenglied an den Farbstoffrest gebunden. Geeignete faserreaktive Reste sind beispielsweise solche, die mindestens einen abspaltbaren Substituenten an einem aliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest enthalten oder worin die genannten Reste einen zur Reaktion mit dem Fasermaterial geeigneten Rest, wie z.B. einen Vinylrest, enthalten.

Ein in D<sub>1</sub> enthaltener faserreaktiver Rest entspricht z.B. der oben genannten Formel (3a), (3b), (3c), (3d) oder (3e) oder der Formel



(3f) oder



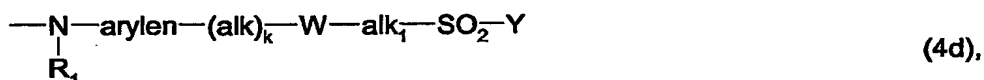
(3g),

worin

X<sub>1</sub> Halogen, 3-Carboxypyridin-1-yl oder 3-Carbamoylpyridin-1-yl bedeutet,

T<sub>1</sub> unabhängig die Bedeutung von X<sub>1</sub> hat, für einen nicht-faserreaktiven Substituenten oder für einen faserreaktiven Rest der Formel





steht, worin

R<sub>1</sub>, R<sub>1a</sub> und R<sub>1b</sub> unabhängig voneinander je Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl sind,

R<sub>2</sub> Wasserstoff, gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy oder Cyano

substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder einen Rest  $\begin{array}{c} \text{R}_3 \\ | \\ \text{---alk---SO}_2\text{---Y} \end{array}$  bedeutet,

R<sub>3</sub> Wasserstoff, Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy, Cyano, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoyloxy, Carbamoyl oder die Gruppe -SO<sub>2</sub>-Y ist,

alk und alk<sub>1</sub> unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen sind,

arylen einen unsubstituierten oder durch Sulfo, Carboxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Halogen substituierten Phenylen- oder Naphthylenrest bedeutet,

Q ein Rest -O- oder -NR<sub>1</sub>- ist, worin R<sub>1</sub> die oben angegebene Bedeutung hat,

W für eine Gruppe -SO<sub>2</sub>-NR<sub>2</sub>-, -CONR<sub>2</sub>- oder -NR<sub>2</sub>CO- steht, worin R<sub>2</sub> die oben angegebene Bedeutung hat,

Y die oben genannte Bedeutung und Bevorzugung hat,

$Y_1$  für eine Gruppe  $-\text{CH}(\text{Hal})-\text{CH}_2-\text{Hal}$  oder  $-\text{C}(\text{Hal})=\text{CH}_2$  steht und Hal die oben genannte Bedeutung und Bevorzugung hat,

k die Zahl 0 oder 1 ist,

$X_2$  Halogen oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylsulfonyl,

$X_3$  Halogen oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl und

$T_2$  Wasserstoff, Cyano oder Halogen bedeuten.

$R_1$ ,  $R_{1a}$  und  $R_{1b}$  stehen unabhängig voneinander je bevorzugt für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und besonders bevorzugt für Wasserstoff.

$R_2$  bedeutet vorzugsweise Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl und besonders bevorzugt Wasserstoff, Methyl oder Ethyl. Insbesondere bevorzugt ist  $R_2$  Wasserstoff.

$R_3$  bedeutet bevorzugt Wasserstoff.

Steht  $T_1$  für einen nicht-faserreaktiven Substituenten, so kann dieser beispielsweise Hydroxy;  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxy; gegebenenfalls durch z.B. Hydroxy, Carboxy oder Sulfo substituiertes  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylthio; Amino; ein- oder zweifach durch  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl substituiertes Amino, wobei das Alkyl gegebenenfalls durch z.B. Sulfo, Sulfato, Hydroxy, Carboxy oder Phenyl, insbesondere durch Sulfo oder Hydroxy, weitersubstituiert ist und ein- oder mehrfach durch den Rest -O- unterbrochen sein kann; Cyclohexylamino; Morpholino; N- $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl-N-phenylamino, Phenylamino oder Naphthylamino, wobei das Phenyl oder Naphthyl jeweils durch z.B.  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxy, Carboxy, Sulfo oder Halogen substituiert sein kann und das Alkyl gegebenenfalls durch z.B. Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiert ist, bedeuten.

Beispiele für geeignete nicht-faserreaktive Substituenten  $T_1$  sind Amino, Methylamino, Ethylamino,  $\beta$ -Hydroxyethylamino, N-Methyl-N- $\beta$ -Hydroxyethylamino, N-Ethyl-N- $\beta$ -Hydroxyethylamino, N,N-Di- $\beta$ -Hydroxyethylamino,  $\beta$ -Sulfoethylamino, Cyclohexylamino, Morpholino, 2-, 3- oder 4-Chlorphenylamino, 2-, 3- oder 4-Methylphenylamino, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenylamino, 2-, 3- oder 4-Sulfophenylamino, 2,5-Disulfophenylamino, 2-, 3- oder 4-Carboxyphenylamino, 1- oder 2-Naphthylamino, 1-Sulfo-2-naphthylamino, 4,8-Disulfo-2-naphthylamino, N-Ethyl-N-phenylamino, N-Methyl-N-phenylamino, Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy sowie Hydroxy.

Als nicht-faserreaktiver Substituent hat  $T_1$  vorzugsweise die Bedeutung  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, gegebenenfalls durch Hydroxy, Carboxy oder Sulfo substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio, Hydroxy, Amino, gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy, Sulfato oder Sulfo substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino, Morpholino, gegebenenfalls im Phenylring durch Sulfo, Carboxy, Acetylamino, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenylamino oder gegebenenfalls in gleicher Weise am Phenylring substituiertes N- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl-N-phenylamino, worin das Alkyl gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiert ist oder gegebenenfalls durch 1 bis 3 Sulfogruppen substituiertes Naphthylamino.

Besonders bevorzugte nicht-faserreaktive Substituenten  $T_1$  sind Amino, N-Methylamino, N-Ethylamino, N- $\beta$ -Hydroxyethylamino, N-Methyl-N- $\beta$ -Hydroxyethylamino, N-Ethyl-N- $\beta$ -Hydroxyethylamino, N,N-Di- $\beta$ -Hydroxyethylamino,  $\beta$ -Sulfoethylamino, Morpholino, 2-, 3- oder 4-Carboxyphenylamino, 2-, 3- oder 4-Sulfophenylamino, 2,5-Disulfophenylamino oder N- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl-N-phenylamino.

$X_1$  bedeutet bevorzugt Halogen, z.B. Fluor, Chlor oder Brom und insbesondere bevorzugt Chlor oder Fluor.

$T_2$ ,  $X_2$  und  $X_3$  als Halogen bedeuten z.B. Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Chlor oder Fluor.

$X_2$  als  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfonyl bedeutet z.B. Ethylsulfonyl oder Methylsulfonyl und insbesondere Methylsulfonyl.

$X_3$  als  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl bedeutet z.B. Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso- oder tert.-Butyl und insbesondere Methyl.

$X_2$  und  $X_3$  sind bevorzugt unabhängig voneinander Chlor oder Fluor.

$T_2$  bedeutet bevorzugt Cyano oder Chlor.

Bei alk und alk<sub>1</sub> handelt es sich unabhängig voneinander z.B. um einen Methylen-, Ethylen-, 1,3-Propylen-, 1,4-Butylen-, 1,5-Pentylen- oder 1,6-Hexylenrest oder deren verzweigte Isomere.

Bevorzugt stehen alk und alk<sub>1</sub> unabhängig voneinander je für einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenrest und insbesondere bevorzugt für einen Ethylenrest oder Propylenrest.

arylen ist vorzugsweise ein unsubstituierter oder z.B. durch Sulfo, Methyl, Methoxy oder Carboxy substituierter 1,3- oder 1,4-Phenylene- und besonders bevorzugt ein unsubstituierter 1,3- oder 1,4-Phenylene-.

Q steht vorzugsweise für -NH- oder -O- und insbesondere bevorzugt für -O-.

W bedeutet bevorzugt eine Gruppe der Formel -CONH- oder -NHCO-, insbesondere eine Gruppe der Formel -CONH-.

k steht bevorzugt für die Zahl 0.

Die Reaktivreste der Formeln (4a) bis (4f) sind vorzugsweise solche, worin W eine Gruppe der Formel -CONH-, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> je Wasserstoff, Q der Rest -O- oder -NH-, alk und alk<sub>1</sub> unabhängig voneinander je Ethylen oder Propylen, arylen unsubstituiertes oder durch Methyl, Methoxy, Carboxy oder Sulfo substituiertes Phenylene, Y Vinyl oder  $\beta$ -Sulfatoethyl, Y<sub>1</sub> -CHBr-CH<sub>2</sub>Br oder -CBr=CH<sub>2</sub> und k die Zahl 0 bedeuten.

Ein in D<sub>1</sub> enthaltener faserreaktiver Rest entspricht bevorzugt einem Rest der oben genannten Formel (3a), (3b), (3c), (3d), (3e) oder (3f), worin Y Vinyl,  $\beta$ -Chlorethyl oder  $\beta$ -Sulfatoethyl, Hal Brom, R<sub>1a</sub> Wasserstoff, m und n unabhängig voneinander die Zahl 2 oder 3, X<sub>1</sub> Halogen, T<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, Hydroxy, Amino, gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy, Sulfato oder Sulfo substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Morpholino, gegebenenfalls im Phenylring durch Sulfo, Carboxy, Acetylamino, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenylamino oder N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-N-phenylamino, worin das Alkyl gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiert ist oder gegebenenfalls durch 1 bis 3 Sulfogruppen substituiertes Naphthylamino bedeuten, oder T<sub>1</sub> für einen faserreaktiven Rest der Formel

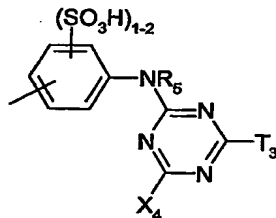


insbesondere (4c') oder (4d'), steht, worin

(R<sub>4</sub>)<sub>0-2</sub> für 0 bis 2 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und Sulfo, vorzugsweise aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und Sulfo und insbesondere aus der Gruppe Methyl Methoxy und Sulfo steht, Y die oben angegebene Bedeutung hat, und Y<sub>1</sub> für eine Gruppe -CH(Br)-CH<sub>2</sub>-Br oder -C(Br)=CH<sub>2</sub> steht.

Im Fall der Reste der Formeln (4a') und (4b') ist Y bevorzugt β-Chlorethyl. Im Fall der Reste der Formeln (4c') und (4d') ist Y bevorzugt Vinyl oder β-Sulfatoethyl.

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft Farbstoffe, worin D<sub>1</sub> einem Rest der Formel



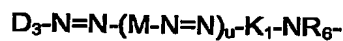
(5)

entspricht, worin

$R_5$  die oben für  $R_1$ ,  $R_{1a}$  und  $R_{1b}$  angegebene Bedeutung und Bevorzugung hat,

$X_4$  die oben für  $X_1$  angegebene Bedeutung und Bevorzugung hat, und insbesondere Chlor bedeutet, und

$T_3$  für einen Monoazo- oder Disazoaminorest der Formel



(6) oder



(7)

steht, worin

$D_3$  der Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe ist,  $M$  den Rest einer Mittelkomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe bedeutet,  $K_1$  der Rest einer Kupplungskomponente der Benzol-, Naphthalin-, Pyrazolon-, 6-Hydroxypyridon-(2)- oder Acetessigsäurearylamid-Reihe ist,  $R_6$  die oben für  $R_1$ ,  $R_{1a}$  und  $R_{1b}$  angegebene Bedeutung und Bevorzugung hat und  $u$  die Zahl 0 oder 1 ist, wobei  $D_3$ ,  $M$  und  $K_1$  bei Azofarbstoffen übliche Substituenten tragen können.

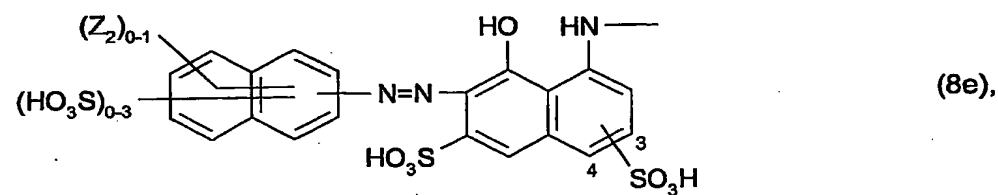
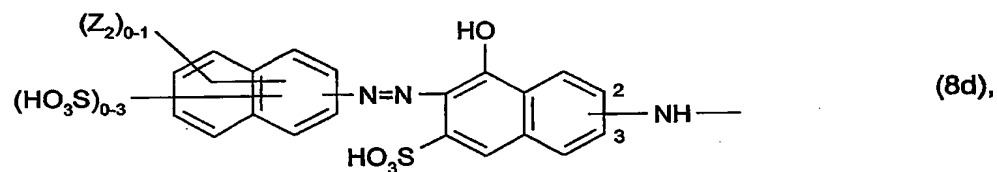
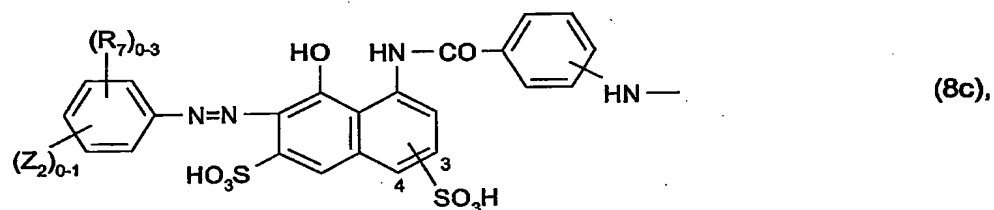
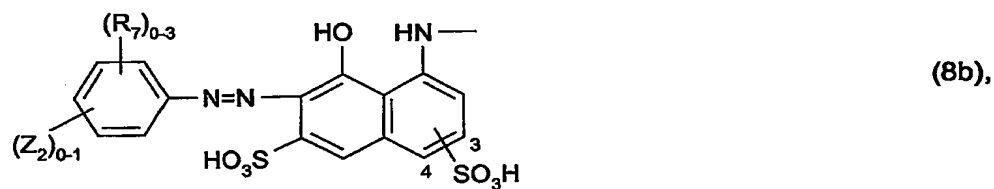
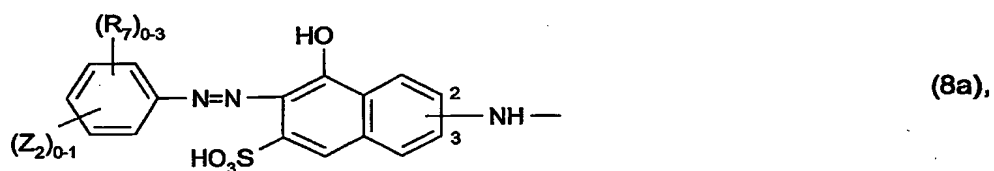
Mit dem Begriff "bei Azofarbstoffen übliche Substituenten" sind sowohl faserreaktive als auch nicht-faserreaktive Substituenten, wie z.B. die oben für  $D_1$  angegebenen Substituenten, gemeint.

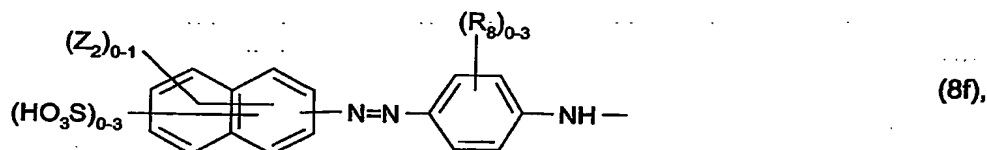
Als nicht-faserreaktive Substituenten kommen für  $D_3$ ,  $M$  und  $K_1$  in  $T_3$  vorzugsweise gegebenenfalls durch Hydroxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Sulfo oder Sulfato weitersubstituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen, Carboxy, Sulfo, Nitro, Cyan, Trifluormethyl, Sulfamoyl, Carbamoyl, Amino, Ureido, Hydroxy, Sulfomethyl,  $C_2$ - $C_4$ -Alkanoylamino,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfonylamino, gegebenenfalls im Phenylring durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen

oder Sulfo substituiertes Benzoylamino oder gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen, Carboxy oder Sulfo substituiertes Phenyl in Betracht.

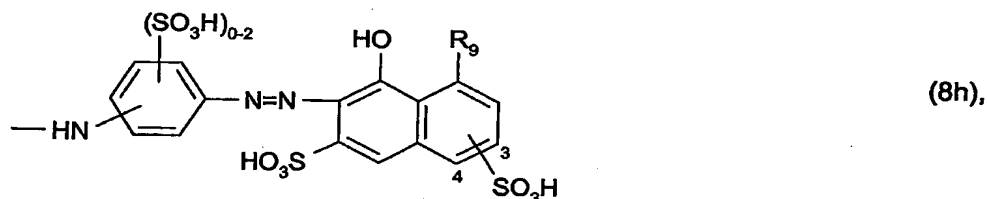
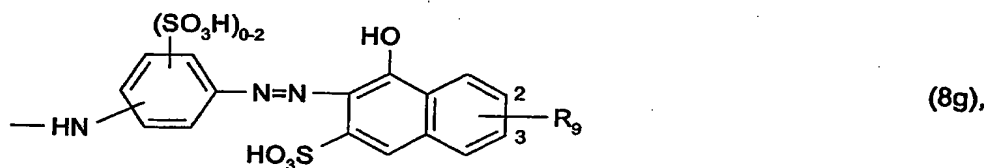
Die Monoazo- oder Disazoaminoreste der Formel (6) oder (7) enthalten vorzugsweise mindestens eine Sulfogruppe.

Bevorzugte Monoazo- oder Disazoaminoreste T<sub>3</sub> sind die Reste der Formel



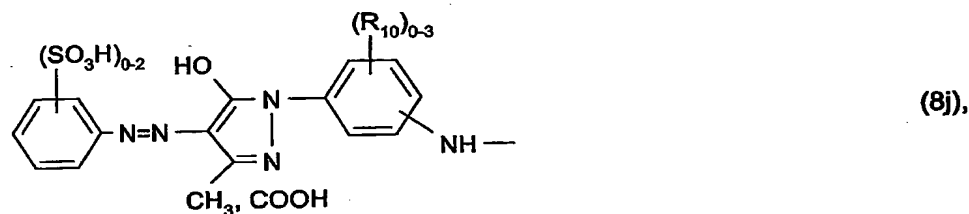
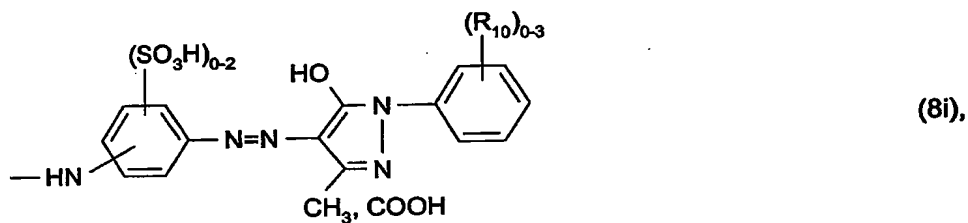


worin  $(R_7)_{0-3}$  für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_2$ - $C_4$ -Alkanoylamino, Halogen, Carboxy und Sulfo steht,  $(R_8)_{0-3}$  für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, Nitro, Cyan, Trifluormethyl, Sulfamoyl, Carbamoyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfato oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Amino,  $C_2$ - $C_4$ -Alkanoylamino, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Sulfomethyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfonylamino und Sulfo, vorzugsweise aus der Gruppe Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfato oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Amino,  $C_2$ - $C_4$ -Alkanoylamino, Ureido und Sulfo, steht und  $Z_2$  einen Rest der Formel (3a), (3b), (3c), (3d), (3e) oder (3f), vorzugsweise (3a), (3b), (3c), (3d) oder (3e) und insbesondere (3a) bedeutet, wobei für die genannten faserreaktiven Reste die oben aufgeführten Bedeutungen und Bevorzugungen gelten,

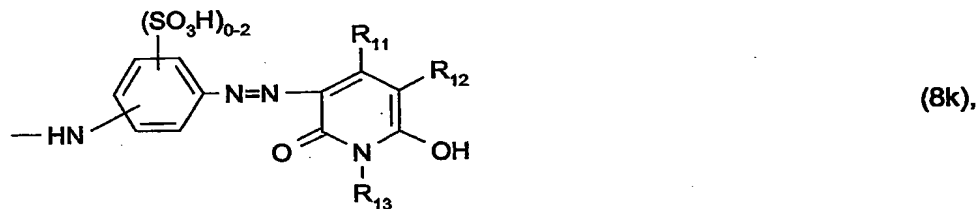


worin  $R_9$  Benzoylamino,  $C_2$ - $C_4$ -Alkanoylamino, wie z.B. Acetylamino oder Propionylamino, oder ein Rest der oben genannten Formel (3f), vorzugsweise  $C_2$ - $C_4$ -Alkanoylamino oder Benzoylamino, ist, wobei für  $R_{1a}$ ,  $T_1$  und  $X_1$  im Rest der Formel (3f) die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten,

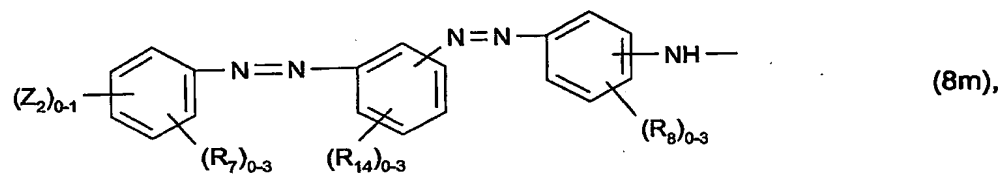
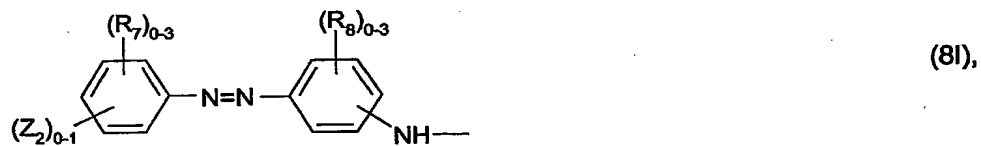


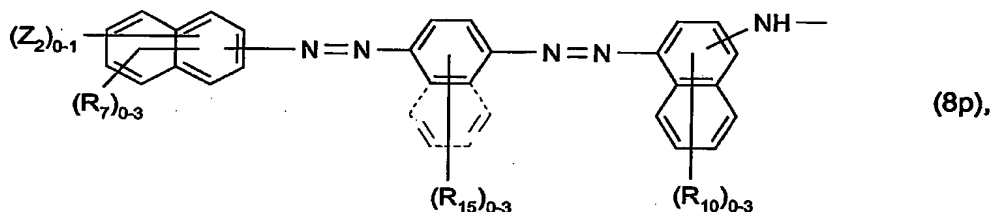
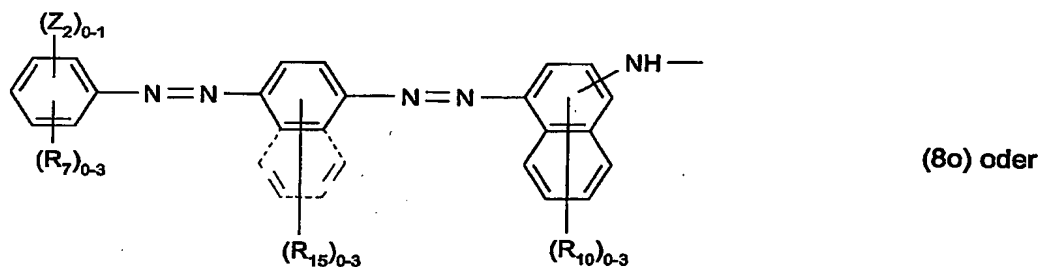
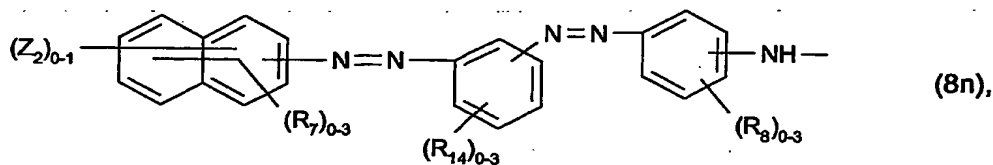


worin  $(R_{10})_{0-3}$  für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen, Carboxy und Sulfo steht,



worin  $R_{11}$  und  $R_{13}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Phenyl, und  $R_{12}$  Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl oder Sulfomethyl sind,





worin

( $R_7$ )<sub>0-3</sub>, ( $R_8$ )<sub>0-3</sub> und ( $R_{10}$ )<sub>0-3</sub> jeweils die oben angegebene Bedeutung und Bevorzugung haben, ( $R_{14}$ )<sub>0-3</sub> und ( $R_{15}$ )<sub>0-3</sub> unabhängig voneinander für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen, Carboxy und Sulfo stehen, und für Z<sub>2</sub> die oben angegebene Bedeutung und Bevorzugung gilt.

Die Zahlen an den Naphthylringen der Reste der Formeln (8a), (8b), (8c), (8d), (8e), (8g) und (8h) kennzeichnen die bevorzugten Bindungspositionen.

Die Reste ( $R_7$ )<sub>0-3</sub> in den Disazoaminoresten der Formeln (8n) und (8p) bedeuten vorzugsweise 0 bis 3 Sulfogruppen.

In einer interessanten Ausführungsform bedeutet Z<sub>2</sub> in den Resten der Formeln (8a), (8b), (8c), (8d), (8e), (8f), (8l), (8m), (8n), (8o) und (8p) Wasserstoff.

Besonders bevorzugte Monoazo- oder Disazoaminoreste T<sub>3</sub> sind die Reste der Formel (8a), (8b), (8d), (8e), (8f), (8k) oder (8m), insbesondere (8b), (8e), (8k) oder (8m).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bedeutet  $D_1$  einen Rest der Formel



vorzugsweise der Formel (10), worin  $D_4$  der Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe,  $K_2$  der Rest einer Kupplungskomponente der Benzol-, Naphthalin-, Pyrazolon-, 6-Hydroxypyridon-(2)- oder Acetessigsäurearylamid-Reihe und  $K_3$  der Rest einer Kupplungskomponente der Benzol- oder Naphthalin-Reihe ist, wobei  $D_4$ ,  $K_2$  und  $K_3$  bei Azofarbstoffen übliche Substituenten tragen können.

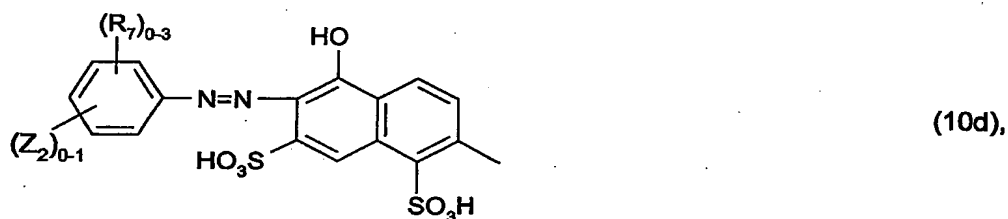
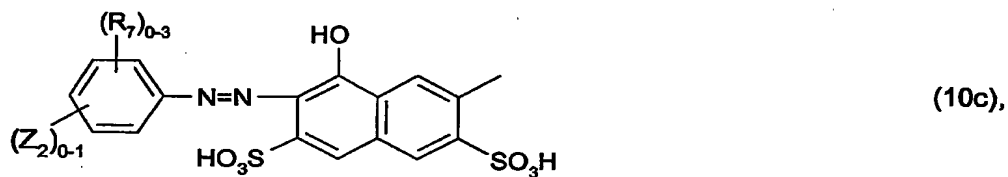
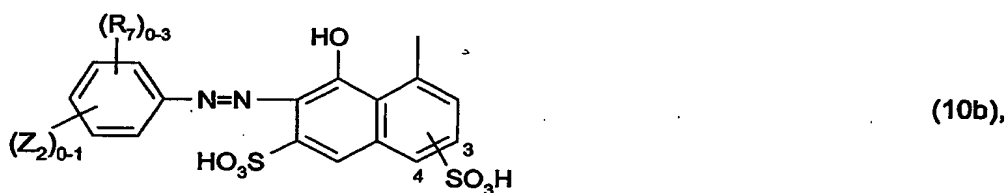
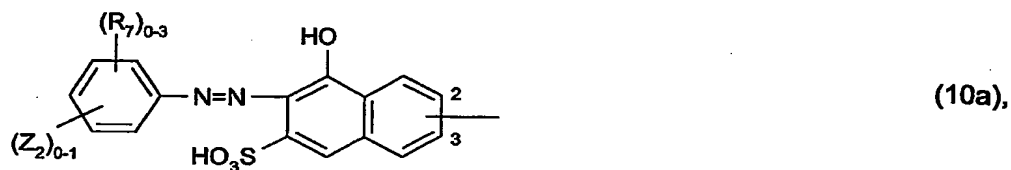
Mit dem Begriff "bei Azofarbstoffen übliche Substituenten" sind sowohl faserreaktive als auch nicht-faserreaktive Substituenten, wie z.B. die oben für  $D_1$  angegebenen Substituenten, gemeint.

Als nicht-faserreaktive Substituenten kommen für  $D_4$ ,  $K_2$  und  $K_3$  vorzugsweise gegebenenfalls durch Hydroxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Sulfo oder Sulfato weitersubstituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen, Carboxy, Sulfo, Nitro, Cyan, Trifluormethyl, Sulfamoyl, Carbamoyl, Amino, Ureido, Hydroxy, Sulfomethyl,  $C_2$ - $C_4$ -Alkanoylamino,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfonylamino, gegebenenfalls im Phenylring durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen oder Sulfo substituiertes Benzoylamino oder gegebenenfalls durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen, Carboxy oder Sulfo substituiertes Phenyl in Betracht.

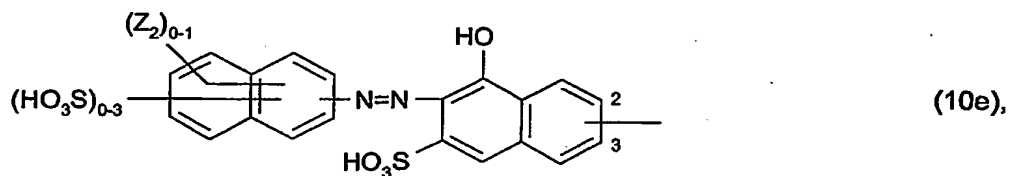
Als faserreaktive Substituenten kommen für  $D_4$ ,  $K_2$  und  $K_3$  vorzugsweise die Reste der Formeln (3a), (3b), (3c), (3d), (3e) oder (3f), insbesondere (3a) oder (3f) und ganz besonders (3a), in Betracht, wobei für die genannten Reste die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten. In einer interessanten Ausführungsform ist als faserreaktiver Substituent für  $D_4$  ein Rest der Formel (3a) und für  $K_3$  ein Rest der Formel (3f) bevorzugt.

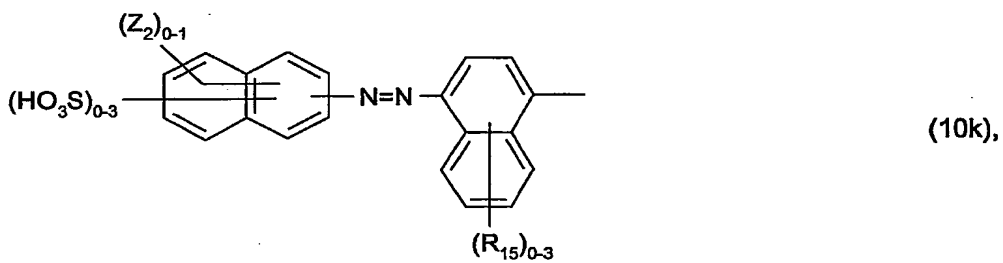
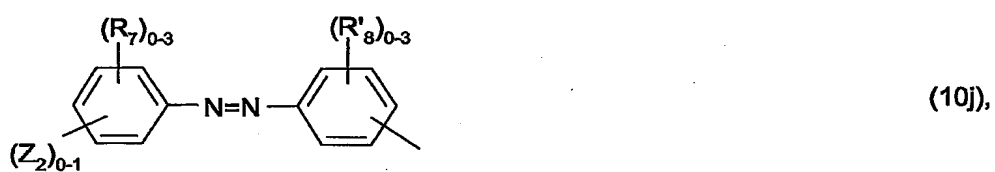
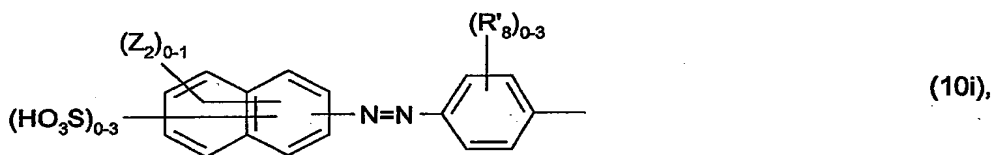
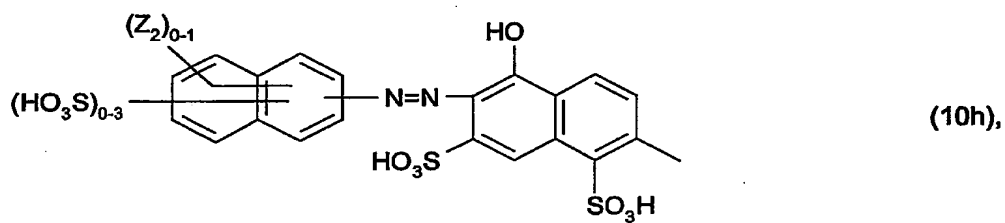
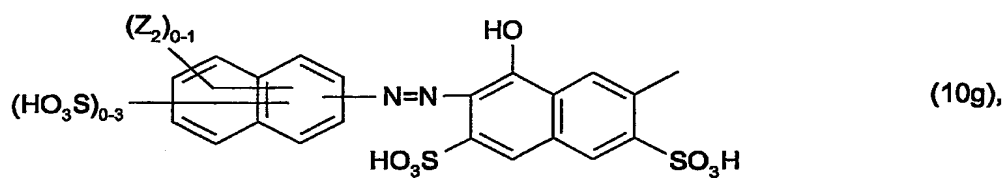
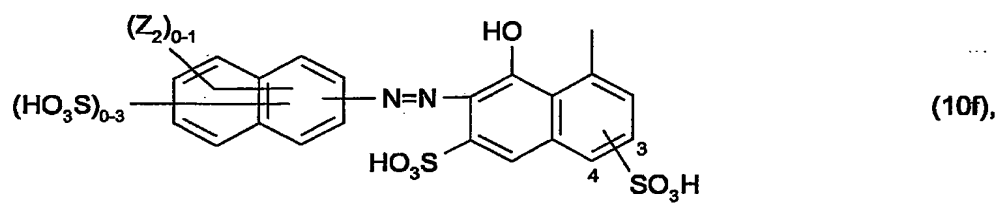
Die Monoazoreste der Formel (9) oder (10) enthalten vorzugsweise mindestens eine Sulfogruppe.

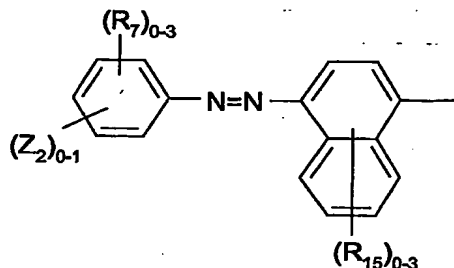
Bevorzugte Monoazoreste D<sub>1</sub> der Formel (10) entsprechen den Resten der Formel



worin (R<sub>7</sub>)<sub>0-3</sub> für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen, Carboxy und Sulfo steht und Z<sub>2</sub> einen faserreaktiven Rest der Formel (3a), (3c), (3d), (3e), (3f) oder (3g), vorzugsweise (3a), (3c), (3d) oder (3e) und insbesondere (3a) bedeutet, wobei für die genannten faserreaktiven Reste die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten,







(10I),

worin  $(R_7)_{0-3}$  die oben angegebene Bedeutung hat,  $(R'_8)_{0-3}$  für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, Nitro, Cyan, Trifluormethyl, Sulfamoyl, Carbamoyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfato oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Amino,  $C_2$ - $C_4$ -Alkanoylamino, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Sulfomethyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfonylamino, Sulfo und einen faserreaktiven Rest der Formel (3f), vorzugsweise aus der Gruppe  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfato oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Amino,  $C_2$ - $C_4$ -Alkanoylamino, Ureido, Sulfo und einen faserreaktiven Rest der Formel (3f), steht, wobei  $R_{1a}$ ,  $T_1$  und  $X_1$  im Rest der Formel (3f) die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen zukommen,  $(R_{15})_{0-3}$  für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen, Carboxy und Sulfo und vorzugsweise für Sulfo steht, und für  $Z_2$  die oben angegebene Bedeutung und Bevorzugung gilt.

Die Zahlen an den Naphthylringen der Reste der Formeln (10a), (10b), (10e) und (10f) kennzeichnen die bevorzugten Bindungspositionen.

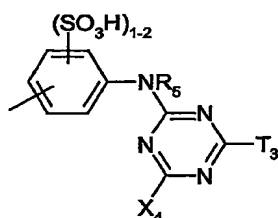
Insbesondere sind für  $R'_8$  in der Bedeutung eines Restes der Formel (3f)

$R_{1a}$  Wasserstoff,

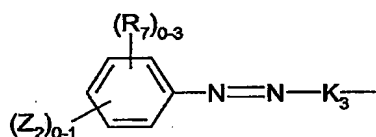
$T_1$  Amino, gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy, Sulfato oder Sulfo substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino, Morpholino, gegebenenfalls im Phenylring durch Sulfo, Carboxy, Acetylamino, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenylamino oder gegebenenfalls in gleicher Weise am Phenylring substituiertes N- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl-N-phenylamino, worin das Alkyl gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiert ist oder gegebenenfalls durch 1 bis 3 Sulfogruppen substituiertes Naphthylamino, und  $X_1$  Chlor.

Als Rest der Formel (10) ist D<sub>1</sub> besonders bevorzugt ein Rest der Formel (10i), (10j), (10k) oder (10l), insbesondere der Formel (10j) oder (10l).

Bevorzugt entspricht der Rest D<sub>1</sub> einem Rest der Formel (5) oder (11)



(5) oder



(11),

worin

R<sub>5</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und insbesondere Wasserstoff ist,

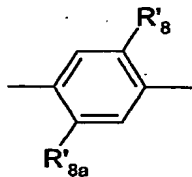
(R<sub>7</sub>)<sub>0-3</sub> für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoylamino, Carboxy und Sulfo, vorzugsweise aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoylamino und Sulfo, steht,

X<sub>4</sub> Fluor oder Chlor, vorzugsweise Chlor, bedeutet,

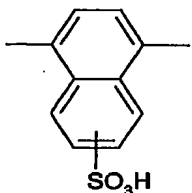
T<sub>3</sub> ein Rest der oben genannten Formel (8a), (8b), (8d), (8e), (8f), (8k) oder (8m), vorzugsweise (8b), (8e), (8k) oder (8m) ist, worin die Variablen die oben genannten Bedeutungen und Bevorzugungen haben,

Z<sub>2</sub> einen faserreaktiven Rest der oben genannten Formel (3a), (3c), (3d), (3e), (3f) oder (3g), vorzugsweise (3a), (3c), (3d) oder (3e) und insbesondere (3a) bedeutet, worin die Variablen die oben genannten Bedeutungen und Bevorzugungen haben, und

K<sub>3</sub> für den Rest einer Kupplungskomponente der Formel



(12a) oder



(12b)

steht, worin

$R'_8$  Wasserstoff, Sulfo oder gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy oder Sulfato substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy ist, und

$R'_{8a}$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_2$ - $C_4$ -Alkanoylamino, Ureido oder einen Rest der oben genannten Formel (3f), vorzugsweise für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_2$ - $C_4$ -Alkanoylamino oder Ureido steht, wobei für  $R_{1a}$ ,  $T_1$  und  $X_1$  im Rest der Formel (3f) die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten, und insbesondere  $R_{1a}$  Wasserstoff ist,

$T_1$  Amino, gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy, Sulfato oder Sulfo substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino, Morpholino, gegebenenfalls im Phenylring durch Sulfo, Carboxy, Acetylamino, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenylamino oder gegebenenfalls in gleicher Weise am Phenylring substituiertes N- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl-N-phenylamino, worin das Alkyl gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiert ist oder gegebenenfalls durch 1 bis 3 Sulfogruppen substituiertes Naphthylamino bedeutet, und  $X_1$  Chlor ist.

Als  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl kommen für  $R_7$  und  $R'_{8a}$  unabhängig voneinander z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl oder Isobutyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl und insbesondere Methyl, in Betracht.

Als  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy kommen für  $R_7$ ,  $R'_8$  und  $R'_{8a}$  unabhängig voneinander z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy oder Isobutoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy, in Betracht.  $R_7$  und  $R'_{8a}$  stehen insbesondere für Methoxy.  $R'_8$  ist unsubstituiert oder gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy oder Sulfato substituiert.



Als Halogen kommen für  $R_7$  unabhängig voneinander z.B. Fluor, Chlor oder Brom, vorzugsweise Chlor oder Brom und insbesondere Chlor, in Betracht.

Als  $C_2$ - $C_4$ -Alkanoylamino kommt für  $R_7$  und  $R'_{8a}$  z.B. Acetylamino oder Propionylamino, insbesondere Acetylamino, in Betracht.

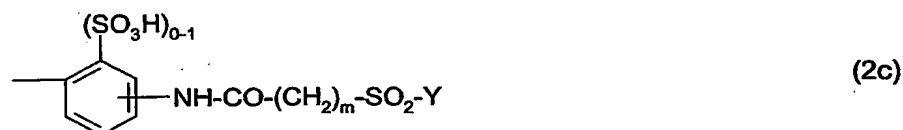
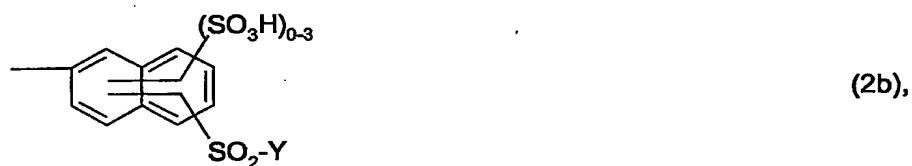
Als Rest der Formel (3f) kommt für  $R'_{8a}$  vorzugsweise ein Rest in Betracht, worin  $R_{1a}$  Wasserstoff,

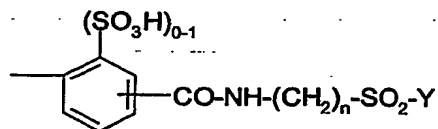
$T_1$  Amino, gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy, Sulfato oder Sulfo substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino, Morpholino, gegebenenfalls im Phenylring durch Sulfo, Carboxy, Acetylamino, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenylamino oder N- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl-N-phenylamino, worin das Alkyl gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiert ist oder gegebenenfalls durch 1 bis 3 Sulfogruppen substituiertes Naphthylamino, und

$X_1$  Fluor oder Chlor, vorzugsweise Chlor, bedeuten.

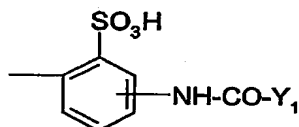
In einer interessanten Ausführungsform entspricht  $D_2$  einem Rest der Formel (2), worin für  $(Q_3)_{0-3}$  und  $Z_1$  jeweils die oben angegebene Bedeutung und Bevorzugung gilt.

Bevorzugt entspricht der Rest  $D_2$  einem Rest der Formel





(2d) oder



(2e),

worin

$(R_3)_{0-2}$  für 0 bis 2 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy und Sulfo, vorzugsweise aus der Gruppe Methyl, Methoxy und Sulfo, steht,

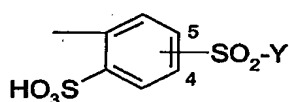
$Y_1$  eine Gruppe  $-CH(Br)-CH_2-Br$  oder  $-C(Br)=CH_2$  bedeutet,

Y Vinyl oder  $\beta$ -Sulfatoethyl,

m die Zahl 2 oder 3, vorzugsweise 2, bedeutet, und

n die Zahl 2 oder 3, vorzugsweise 3, ist.

Besonders bevorzugt bedeutet  $D_2$  einen Rest der oben genannten Formel (2a), (2b) oder (2d), insbesondere (2a), wobei der Rest der Formel (2a) in einer interessanten Ausführungsform einen Rest der Formel



(2aa)

bedeutet, worin

Y Vinyl oder  $\beta$ -Sulfatoethyl, und

die in der Formel angegebenen Zahlen die möglichen Bindungspositionen von  $-SO_2-Y$  kennzeichnen, wobei die 4-Position bevorzugt ist.

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft Reaktivfarbstoffe der Formel (1), worin

$Q_1$  und  $Q_2$  Wasserstoff bedeuten,

$D_1$  einem Rest der oben genannten Formel (5) oder (11) entspricht, worin

R<sub>5</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und insbesondere Wasserstoff ist,

(R<sub>7</sub>)<sub>0-3</sub> für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoylamino, Carboxy und Sulfo, vorzugsweise aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoylamino und Sulfo, steht,

X<sub>4</sub> Fluor oder Chlor, vorzugsweise Chlor, bedeutet,

T<sub>3</sub> ein Rest der oben genannten Formel (8a), (8b), (8d), (8e), (8f), (8k) oder (8m), vorzugsweise (8b), (8e), (8k) oder (8m) ist, worin die Variablen die oben genannten Bedeutungen und Bevorzugungen haben,

Z<sub>2</sub> einen faserreaktiven Rest der oben genannten Formel (3a), (3c), (3d), (3e), (3f) oder (3g), vorzugsweise (3a), (3c), (3d) oder (3e) und insbesondere (3a) bedeutet, worin die Variablen die oben genannten Bedeutungen und Bevorzugungen haben, und

K<sub>3</sub> für den Rest einer Kupplungskomponente der oben genannten Formel (12a) oder (12b) steht, worin

R'<sub>8</sub> Wasserstoff, Sulfo oder gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy oder Sulfato substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy ist, und

R'<sub>8a</sub> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoylamino, Ureido oder einen Rest der oben genannten Formel (3f) steht, worin für R<sub>1a</sub>, T<sub>1</sub> und X<sub>1</sub> im Rest der Formel (3f) die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten, und

D<sub>2</sub> einen Rest der oben genannten Formel (2aa) bedeutet, worin

Y Vinyl oder β-Sulfatoethyl, und

die in der Formel (2aa) angegebenen Zahlen die möglichen Bindungspositionen von -SO<sub>2</sub>-Y kennzeichnen, wobei die 4-Position bevorzugt ist.

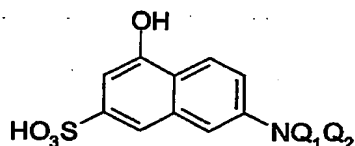
Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung der Farbstoffe der Formel (1), worin man

(i) etwa ein Moläquivalent eines Amins der Formel



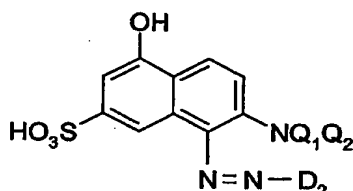
(13)

in üblicher Weise diazotiert und mit etwa einem Moläquivalent einer Verbindung der Formel



(14)

zur Verbindung der Formel



(15a)

umsetzt; und

(ii) etwa ein Moläquivalent eines Amins der Formel



(16)

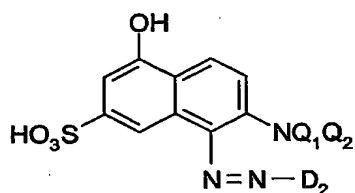
in üblicher Weise diazotiert und mit etwa einem Moläquivalent der gemäss (i) erhaltenen Verbindung der Formel (15a) zu einer Verbindung der Formel (1) umsetzt, worin für  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $Q_1$  und  $Q_2$  jeweils die zuvor genannte Bedeutung und Bevorzugung gilt.

Die Diazotierung der Amine der Formeln (13) und (16) erfolgt in an sich bekannter Weise, z.B. mit einem Nitrit, z.B. mit einem Alkalimetallnitrit wie Natriumnitrit, in einem Mineralsauren Medium, z.B. in einem salzsauren Medium, bei Temperaturen von beispielsweise -5 bis 40°C und vorzugsweise bei 0 bis 20°C.

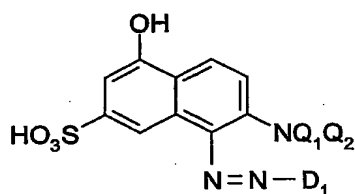
Die Kupplung auf die Kupplungskomponenten der Formeln (14) und (15a) erfolgt in an sich bekannter Weise, bei sauren, neutralen bis schwach alkalischen pH-Werten, z.B. einem pH-Wert von 0 bis 8 und Temperaturen von beispielsweise -5 bis 40°C, vorzugsweise 0 bis 30°C.

Dabei findet die erste Kupplung -(i)- in einem sauren Medium, z.B. einem pH-Wert von 0 bis 4, und die zweite Kupplung -(ii)- bei erhöhten pH-Werten, in einem schwach sauren, neutralen oder schwach alkalischen Medium, z.B. einem pH-Wert von 4 bis 8, statt.

Verfährt man wie zuvor beschrieben, verwendet jedoch in den Verfahrensschritten (i) und (ii) anstelle von jeweils etwa einem Moläquivalent eines Amins der Formeln (13) und (16) jeweils etwa ein Moläquivalent einer Mischung von mindestens zwei, vorzugsweise zwei, nicht identischen Aminen, z.B. einer 1:1 molaren Mischung der Verbindungen der Formeln (13) und (16), so erhält man zunächst, gemäss (i), eine Mischung der Verbindungen der Formeln

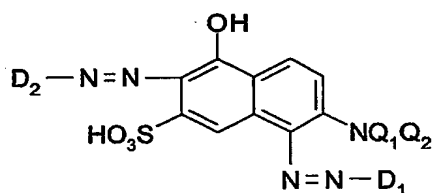


(15a) und

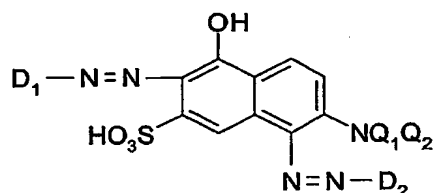


(15b)

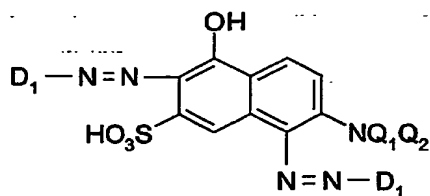
und bei weiterer Umsetzung der Mischung der Verbindungen der Formeln (15a) und (15b), gemäss (ii), eine Mischung von Farbstoffen der Formeln (1a), (1b), (1c) und (1d)



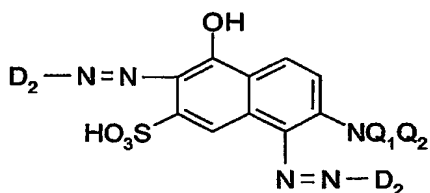
(1a),



(1b),



(1c) und



(1d).

Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung stellen somit Farbstoffmischungen dar, die mindestens einen Farbstoff der Formeln (1a) und (1b) zusammen mit mindestens einem Farbstoff der Formeln (1c) und (1d), insbesondere jeweils einen Farbstoff der Formeln (1a), (1b), (1c) und (1d), enthalten, worin für D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, Q<sub>1</sub> und Q<sub>2</sub> jeweils die zuvor genannte Bedeutung und Bevorzugung gilt und D<sub>1</sub> und D<sub>2</sub> nicht identisch sind.

Das Verhältnis der Farbstoffe der Formeln (1a), (1b), (1c) und (1d) in der Mischung kann in weiten Bereichen variieren und hängt dabei vom Verhältnis der jeweils gemäss (i) und (ii) eingesetzten Amine D<sub>1</sub>-NH<sub>2</sub> und D<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> ab.

Die obigen Farbstoffmischungen enthalten z.B. 5 bis 95 Gew.%, insbesondere 10 bis 90 Gew.% und vorzugsweise 20 bis 80 Gew.% eines Farbstoffs der Formel (1a) und/oder (1b), bezogen auf die Gesamtmenge der Farbstoffe der Formeln (1a), (1b), (1c) und (1d) in der Mischung.

Das Endprodukt kann gegebenenfalls noch einer Umwandlungsreaktion unterzogen werden. Eine solche Umwandlungsreaktion ist beispielsweise die Überführung des Restes Y in der Bedeutung -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-U oder einer anderen vinylierbaren Reaktivgruppe in die entsprechende Vinylform, durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge, wie z.B. die Überführung der β-Sulfatoethylsulfonyl- oder β-Chlorethylsulfonylgruppe in den Vinylsulfonylrest. Solche Reaktionen sind an sich bekannt.

Die Verbindungen der Formeln (13), (14) und (16) sind bekannt oder können in an sich bekannter Weise erhalten werden.

Beispielsweise lässt sich die Verbindung der Formel (16), worin  $D_1$  einen Rest der oben genannten Formel (5) bedeutet, herstellen, indem man etwa ein Moläquivalent 2,4,6-Trichlor-s-triazin oder 2,4,6-Trifluor-s-triazin zunächst mit etwa einem Moläquivalent einer Verbindung der Formel



bei einem pH-Wert im neutralen Bereich und niedriger Temperatur, z.B. 0-5°C, und dann mit etwa einem Moläquivalent einer Verbindung der Formel



bei einem leicht sauren bis neutralen pH-Wert, z.B. pH 4,5-7,5 und einer Temperatur von z.B. 0-30°C kondensiert.

Solche Kondensationsreaktionen sind bekannt und z.B. in der EP-A-0 260 227 und der US-A-4 841 049 beschrieben.

Anstelle der Verbindung der Formel (17) kann auch ein Vorprodukt, z.B. eine Diazokomponente oder Kupplungskomponente, in das Verfahren eingesetzt werden und der Rest  $T_3$  erst im weiteren Verlauf des Verfahrens durch eine entsprechende Diazotierungs- und Kupplungsreaktion fertiggestellt werden.

Die erfindungsgemässen Reaktivfarbstoffe liegen entweder in der Form ihrer freien Säure oder vorzugsweise als deren Salze vor. Als Salze kommen beispielsweise die Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze oder die Salze eines organischen Amins in Betracht. Als Beispiele seien die Natrium-, Lithium-, Kalium- oder Ammoniumsalze oder das Salz des Mono-, Di- oder Triethanolamins genannt.

Die erfindungsgemässen Reaktivfarbstoffe eignen sich zum Färben und Bedrucken der verschiedensten Materialien, insbesondere hydroxylgruppenhaltigen oder stickstoffhaltigen Fasermaterialien. Beispiele sind Papier, Seide, Leder, Wolle, Polyamidfasern und Polyurethane sowie insbesondere cellulosehaltige Fasermaterialien aller Art. Solche Fasermaterialien sind beispielsweise die natürliche Cellulosefaser, wie Baumwolle, Leinen und Hanf, sowie Zellstoff und regenerierte Cellulose. Die erfindungsgemässen Farbstoffe sind auch zum Färben oder Bedrucken von hydroxylgruppenhaltigen Fasern geeignet, die in Mischgeweben enthalten sind, z.B. von Gemischen aus Baumwolle mit Polyesterfasern oder Polyamidfasern.

Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung stellt somit die Verwendung der erfindungsgemässen Reaktivfarbstoffe zum Färben oder Bedrucken von hydroxylgruppenhaltigen oder stickstoffhaltigen, insbesondere baumwollhaltigen Fasermaterialien dar.

Die erfindungsgemässen Reaktivfarbstoffe lassen sich auf verschiedene Weise auf das Fasermaterial applizieren und auf der Faser fixieren, insbesondere in Form von wässrigen Farbstofflösungen und -druckpasten. Sie eignen sich sowohl für das Ausziehverfahren als auch zum Färben nach dem Foulardverfahren, können bei niedrigen Färbetemperaturen eingesetzt werden und erfordern bei Pad-Steam-Verfahren nur kurze Dämpfzeiten. Die Fixiergrade sind hoch, und die nicht fixierten Anteile können leicht ausgewaschen werden, wobei die Differenz zwischen Ausziehgrad und Fixiergrad bemerkenswert klein, d.h. der Seifverlust sehr gering ist. Die erfindungsgemässen Reaktivfarbstoffe eignen sich auch zum Druck, vor allem auf Baumwolle, ebenso aber auch zum Bedrucken von stickstoffhaltigen Fasern, z.B. von Wolle, Seide oder Wolle enthaltenden Mischgeweben.

Die mit den erfindungsgemässen Reaktivfarbstoffen hergestellten Färbungen und Drucke besitzen eine hohe Farbstärke und eine hohe Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität, sowohl in saurem als auch in alkalischem Bereich, weiterhin eine gute Lichtechtheit und sehr gute Nassechtheitseigenschaften, wie Wasch-, Wasser-, Seewasser-, Überfärbe- und Schweissechtheiten. Es werden faser- und flächenegale Färbungen erhalten.



Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin wässrige Tinten, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Reaktivfarbstoff der Formel (1) enthalten, wobei für  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $D_1$  und  $D_2$  jeweils die zuvor angegebene Bedeutung und Bevorzugung gilt.

Die in den Tinten verwendeten Farbstoffe sollten vorzugsweise salzarm sein, d.h. einen Gesamtgehalt an Salzen von weniger als 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Farbstoffe, enthalten. Farbstoffe, die, bedingt durch ihre Herstellung und/oder die nachträgliche Zugabe von Coupagemitteln grössere Salzgehalte aufweisen, können z.B. durch Membrantrennverfahren, wie Ultrafiltration, Umkehrosmose oder Dialyse, entsalzt werden.

Die Tinten enthalten bevorzugt einen Gesamtgehalt an Farbstoffen von 1 bis 35 Gew.-%, insbesondere 1 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte. Als untere Grenze ist hierbei eine Grenze von 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 2 Gew.-% und insbesondere 3 Gew.-%, bevorzugt.

Die Tinten können mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel enthalten, beispielsweise  $C_1$ - $C_4$ -Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol oder Isobutanol; Amide, wie z.B. Dimethylformamid oder Dimethylacetamid; Ketone oder Ketonalkohole, wie z.B. Aceton, Diacetonalkohol; Ether wie z.B. Tetrahydrofuran oder Dioxan; Stickstoff enthaltende heterocyclische Verbindungen, wie z.B. N-Methyl-2-pyrrolidon oder 1,3-Dimethyl-2-imidazolidon, Polyalkylenglykole, wie z.B. Polyethylenglykol, oder Polypropylenglykol;  $C_2$ - $C_6$ -Alkylenglykole und Thioglykole, wie z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Triethylenglykol, Thiodiglykol, Hexylenglykol und Diethylenglykol; weitere Polyole, wie z.B. Glycerin oder 1,2,6-Hexantriol; und  $C_1$ - $C_4$ -Alkylether von mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. 2-Methoxyethanol, 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol, 2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol, 2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethanol oder 2-[2-(2-Ethoxyethoxy)ethoxy]ethanol; bevorzugt N-Methyl-2-pyrrolidon, Diethylenglykol, Glycerin oder insbesondere 1,2-Propylenglykol, üblicherweise in einer Menge von 2 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte.

Weiterhin können die Tinten noch Lösungsvermittler, wie z.B.  $\epsilon$ -Caprolactam, enthalten.

Die Tinten können, u.a. zwecks Einstellung der Viskosität, Verdickungsmittel natürlicher oder synthetischer Herkunft enthalten.

Als Beispiele für Verdickungsmittel seien handelsübliche Alginatverdickungen, Stärkeether oder Johannisbrotkemmehlether, insbesondere Natriumalginat für sich allein oder im Gemisch mit modifizierter Cellulose, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Carboxymethyl-, Hydroxyethyl-, Methylhydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder Hydroxypropylmethylcellulose, insbesondere mit vorzugsweise 20 bis 25 Gewichtsprozent Carboxymethylcellulose, genannt. Als synthetische Verdickungsmittel seien ferner z.B. solche auf Basis von Poly(meth)acrylsäuren oder Poly(meth)acrylamiden genannt.

Die Tinten enthalten solche Verdickungsmittel z.B. in einer Menge von 0,01 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 1 Gew.-% und vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte.

Ferner können die Tinten Puffersubstanzen enthalten, wie z.B. Borax, Borat, Phosphat, Polyphosphat oder Citrat. Als Beispiele seien Borax, Natriumborat, Natriumtetraborat, Natriumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Natriumtripolyphosphat, Natriumpentapolyphosphat sowie Natriumcitrat genannt. Sie werden insbesondere in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte, verwendet, um einen pH-Wert von z.B. 4 bis 9, insbesondere 5 bis 8,5, einzustellen.

Als weitere Zusätze können die Tinten Tenside oder Feuchthaltemittel enthalten.

Als Tenside kommen die handelsüblichen anionischen oder nichtionogenen Tenside in Betracht. Als Feuchthaltemittel kommen z.B. Harnstoff oder eine Mischung von Na-Lactat (vorteilhafterweise in Form einer 50 bis 60%-igen wässrigen Lösung) und Glycerin und/oder Propylenglykol in Mengen von vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 30 Gew.-%, in den erfindungsgemässen Tinten in Betracht.

Bevorzugt sind Tinten, welche eine Viskosität von 1 bis 40 mPa·s, insbesondere 1 bis 20 mPa·s und vorzugsweise 1 bis 10 mPa·s aufweisen.

Weiterhin können die Tinten noch übliche Zusätze, wie z.B. schaumdämpfende Mittel oder insbesondere das Pilz- und/oder Bakterienwachstum hemmende Stoffe, enthalten. Diese werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte, verwendet.

Die Tinten können in üblicher Weise durch Mischen der einzelnen Bestandteile in der gewünschten Menge Wasser hergestellt werden.

Die erfindungsgemässen Tinten sind insbesondere für die Verwendung in Aufzeichnungssystemen solcher Art geeignet, bei welchen eine Tinte aus einer kleinen Öffnung in Form von Tröpfchen ausgepresst wird, welche gegen ein Substrat gerichtet werden, auf welchem ein Bild entsteht. Geeignete Substrate sind z.B. Papier, textile Fasermaterialien oder Kunststoff-Folien. Geeignete Aufzeichnungssysteme sind z.B. handelsübliche Tintenstrahldrucker für die Anwendung im Papier- oder Textildruck, oder Schreibgeräte wie Füllfederhalter oder Kugelschreiber und insbesondere Tintenstrahldrucker.

Je nach Art der Verwendung ist es gegebenenfalls erforderlich z.B. die Viskosität oder andere physikalische Eigenschaften der Tinte, insbesondere solche, die einen Einfluss auf die Affinität zum jeweiligen Substrat haben, entsprechend anzupassen.

Als Beispiele für Papier, das mit den erfindungsgemässen Tinten bedruckt werden kann seien handelsübliches Ink-Jet Papier, Photopapier, Glanzpapier, mit Kunststoff beschichtetes Papier, wie z.B. Epson Ink-Jet Paper, Epson Photo Paper, Epson Glossy Paper, Epson Glossy Film, HP Special Ink-Jet Paper, Encad Photo Gloss Paper, Ilford Photo Paper genannt. Kunststoff-Folien, die mit den erfindungsgemässen Tinten bedruckt werden können sind beispielsweise transparent oder milchig/undurchsichtig. Geeignete Kunststoff-Folien sind z.B. 3M Transparency-Film.

Als textile Fasermaterialien kommen beispielsweise stickstoffhaltige oder hydroxygruppenhaltige Fasermaterialien, wie z.B. textile Fasermaterialien aus Cellulose, Seide, Wolle oder synthetischen Polyamiden, vorzugsweise Cellulose, in Betracht.

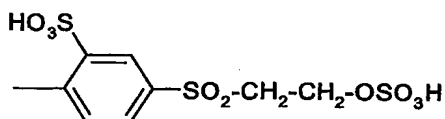
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien, Papier oder Kunststoff-Folien, vorzugsweise textilen Fasermaterialien oder Papier und insbesondere textilen Fasermaterialien, nach dem Tintenstrahldruck-Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Tinte verwendet, die einen Reaktivfarbstoff der Formel (1) enthält, wobei für  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $D_1$  und  $D_2$  jeweils die zuvor angegebene Bedeutung und Bevorzugung gilt.

Im Falle des Tintenstrahldruck-Verfahrens werden einzelne Tropfen der Tinte kontrolliert aus einer Düse auf ein Substrat gespritzt. Ueberwiegend werden hierzu die kontinuierliche Ink-Jet-Methode sowie die Drop on demand-Methode verwendet. Im Falle der kontinuierlichen Ink-Jet-Methode werden die Tropfen kontinuierlich erzeugt, wobei nicht für den Druck benötigte Tropfen in einen Auffangbehälter abgeleitet und rezykliert werden. Im Falle der Drop on demand-Methode hingegen werden Tropfen nach Wunsch erzeugt und gedruckt; d.h. es werden nur dann Tropfen erzeugt, wenn dies für den Druck erforderlich ist. Die Erzeugung der Tropfen kann z.B. mittels eines Piezo-Inkjet-Kopfes oder mittels thermischer Energie (Bubble Jet) erfolgen. Bevorzugt ist für das erfindungsgemässe Verfahren der Druck mittels eines Piezo-Inkjet-Kopfes. Bevorzugt ist für das erfindungsgemässe Verfahren ferner der Druck nach der kontinuierlichen Ink-Jet-Methode.

Die hergestellten Aufzeichnungen, beispielsweise Drucke, zeichnen sich insbesondere durch eine hohe Farbstärke und eine hohe Farbbrillanz sowie guten Licht- und Nassechtheitseigenschaften aus.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben, Teile sind Gewichtsteile, und Prozentangaben beziehen sich auf Gew.-%, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile stehen zu Volumenteilen im Verhältnis von Kilogramm zu Liter.

Beispiel 1: 32,5 Teile eines Amins der Formel  $D_{10}-NH_2$ , worin  $D_{10}$  einen Rest der Formel

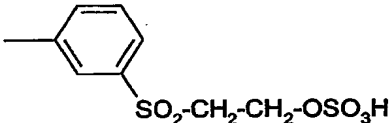
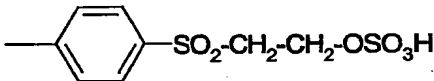
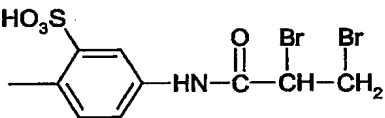
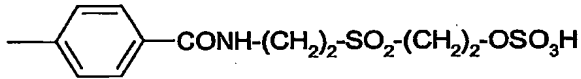
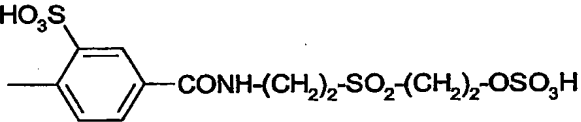
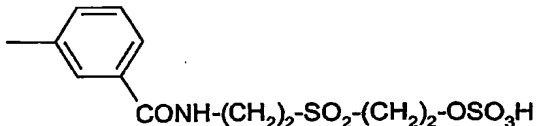


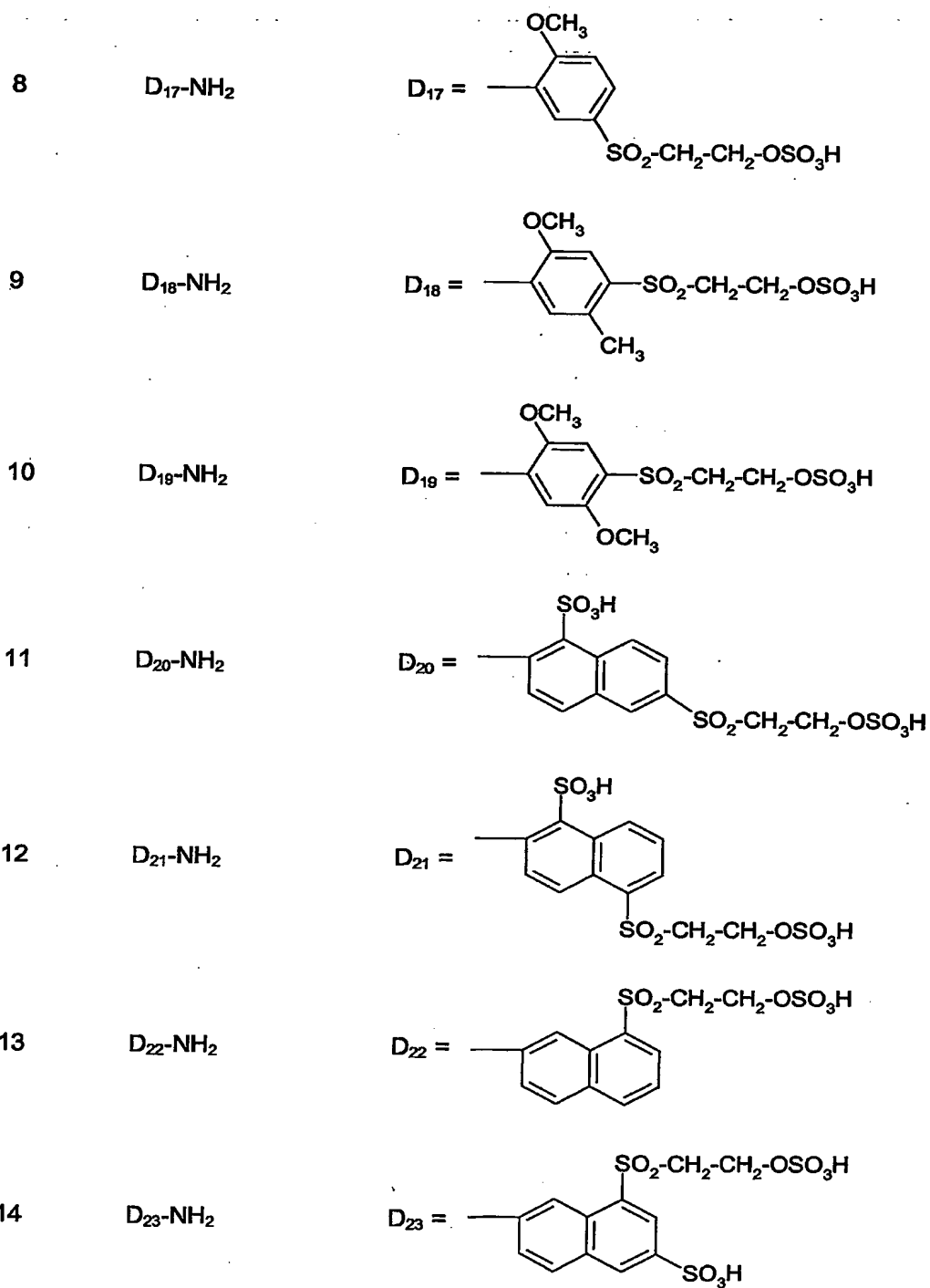
bedeutet, werden in 100 Teile Wasser eingetragen und gut verrührt. Bei  $10^\circ C$  gibt man zu der erhaltenen Suspension zunächst 22,8 Teile einer 4N Natriumnitritlösung und dann 41

Teile einer 31%igen Naphthalinsulfonsäurelösung. Anschliessend wird 3 Stunden bei 15 bis 20°C gerührt.

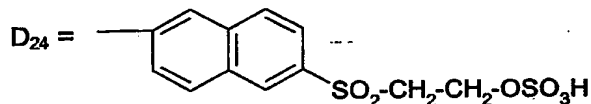
Beispiele 2 bis 19: Analog der in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehensweise lassen sich die Diazoverbindungen der in Tabelle 1 genannten Amine herstellen, wenn man anstelle des in Beispiel 1 genannten Amins der Formel  $D_{10}\text{-NH}_2$  eine äquimolare Menge der in der Tabelle 1 genannten Amine der Formel  $D_{xy}\text{-NH}_2$  verwendet.

Tabelle 1:

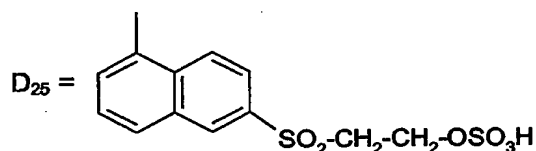
Bsp.	Amin $D_{xy}\text{-NH}_2$	$D_{xy}$
2	$D_{11}\text{-NH}_2$	$D_{11} = $ 
3	$D_{12}\text{-NH}_2$	$D_{12} = $ 
4	$D_{13}\text{-NH}_2$	$D_{13} = $ 
5	$D_{14}\text{-NH}_2$	$D_{14} = $ 
6	$D_{15}\text{-NH}_2$	$D_{15} = $ 
7	$D_{16}\text{-NH}_2$	$D_{16} = $ 



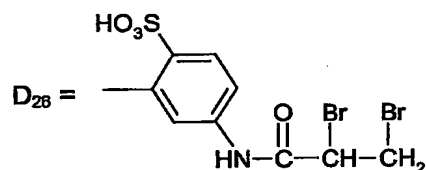
15 ....  $D_{24}\text{-NH}_2$



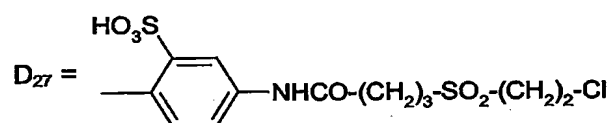
16  $D_{25}\text{-NH}_2$



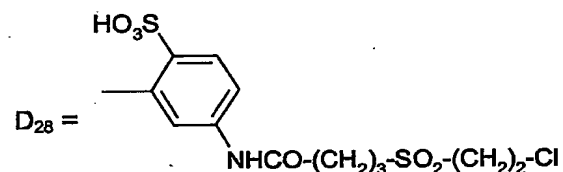
17  $D_{26}\text{-NH}_2$



18  $D_{27}\text{-NH}_2$

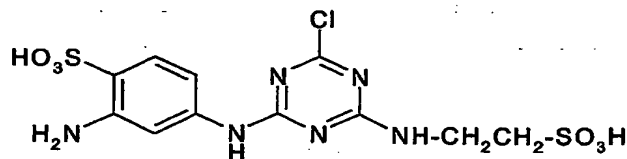


19  $D_{28}\text{-NH}_2$

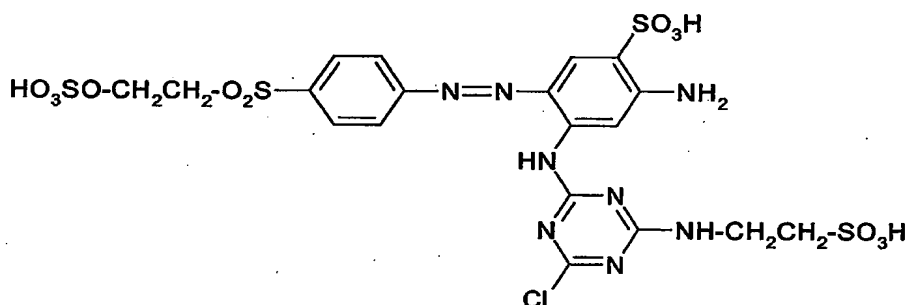


**Beispiel 20:**

a) 36,9 Teile Cyanurchlorid werden in 150 Teilen Eis/Wasser und wenig eines Netzmittels verrührt. Man lässt bei 0 bis 2°C innerhalb von 40 Minuten eine Lösung aus 25,25 Teilen Taurin in 50 Teilen Wasser zulaufen und kondensiert bei einem pH von 7 bis 8 durch Zutropfen von 2N Natronlauge. Man rührt bei 0 bis 5°C und einem pH von 7 bis 7,5 nach, bis kein Cyanurchlorid mehr nachweisbar ist. Nun gibt man eine neutrale Lösung aus 39,48 Teilen 1,3-Phenylendiamin-4-sulfosäure in 100 Teilen Wasser dazu. Man kondensiert bei einer Temperatur von 5 bis 20°C und hält den pH bei 8 bis 9 unter Zugabe von 2N Natronlauge. Nach beendeter Kondensation wird die Reaktionslösung mit KCl ausgesalzen, abfiltriert und mit konz. KCl-Lösung gewaschen. Man erhält nach dem Trocknen das Zwischenprodukt der Formel



b) 68 Teile der Verbindung gemäss a) werden in 300 Teilen Wasser angeschlämmt. Nun gibt man bei 0 bis 5°C innerhalb von 10 Minuten das diazotierte Amin aus Beispiel 3 zu, das gemäss Beispiel 1 aus 45 Teilen des Amins der Formel D<sub>12</sub>-NH<sub>2</sub> hergestellt wird, und hält den pH mit Sodalösung 20% bei 6 bis 8,5. Nach beendeter Kupplung fällt man den gelben Farbstoff mit KCl aus, filtriert die entstandene Suspension ab und trocknet im Vakuum. Man erhält die Monoazoverbindung der Formel



(101)

c) 83 Teile der Verbindung gemäss Beispiel b) werden in 700 Teilen Wasser gelöst und nach üblichem Verfahren mit Natriumnitrit und HCl bei 0 bis 5°C diazotiert.

#### Beispiel 21:

a) Zur gemäss Beispiel 1 erhaltenen sauren Suspension der Diazoverbindung des Amins der Formel D<sub>10</sub>-NH<sub>2</sub> wird eine Lösung von 21,5 Teilen 2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure in 250 Teilen Wasser (pH 7) bei 0 bis 5°C zugetropft. Man lässt anschliessend auf Raumtemperatur erwärmen und rührt ca. 5 h bis zur vollständigen Kupplung (1. Kupplung). Danach wird das Reaktionsgemisch auf 5 bis 10°C gekühlt, der pH-Wert mit einer wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung auf ca. 4,5 erhöht und die gemäss Beispiel 20c) erhaltene Suspension der Diazoverbindung langsam zugetropft, wobei der pH-Wert während des Zutropfens durch Zugabe einer wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung bei ca. 4,5 und



entspricht, welche Wolle und Cellulose in blau-violettem Farbton mit guten  
Allgemeinechtheiten färbt.

herstellen, wenn man anstelle des Amins der Formel (101) eine äquimolare Menge eines der in der Tabelle 2 genannten Amine der Formel  $D_{xy}-NH_2$  verwendet. Die Farbstoffe färben Wolle und Cellulose in rot-, scharlach, blau-violetten-, violetten- oder bordeaux-farbenen Tönen mit guten Allgemeinechtheiten.

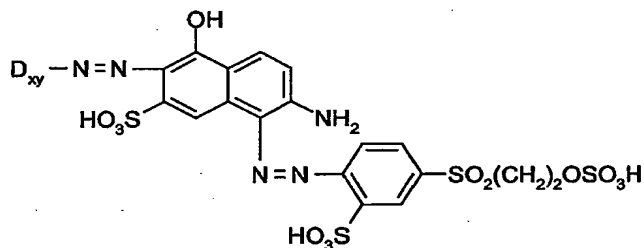
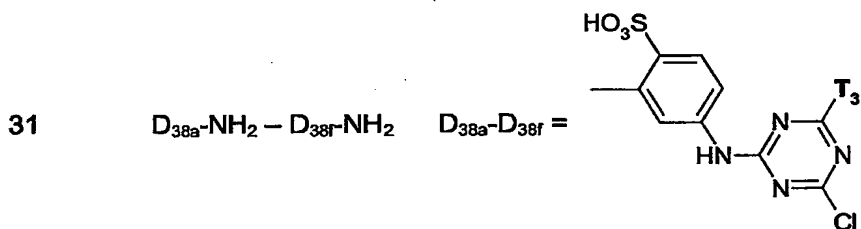
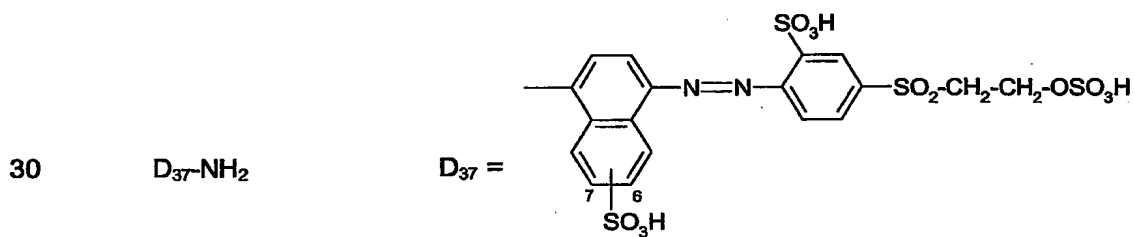
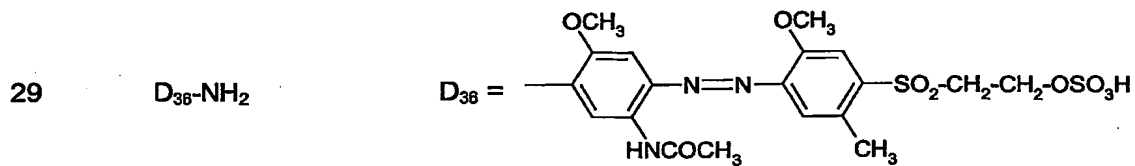
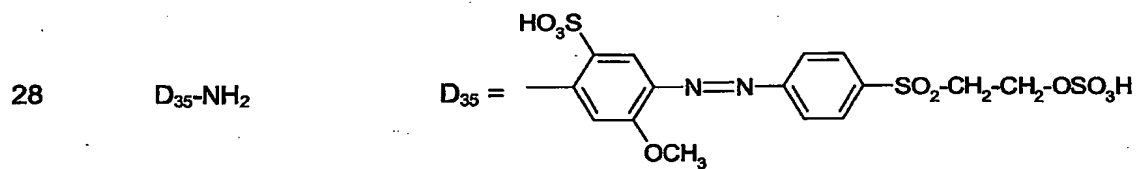
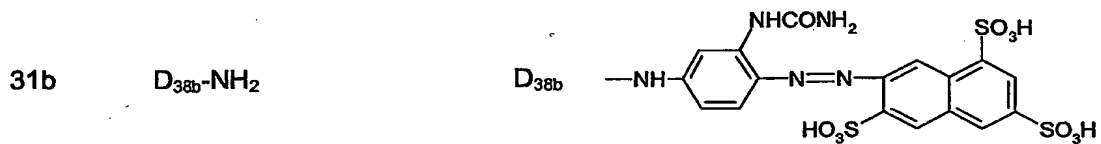
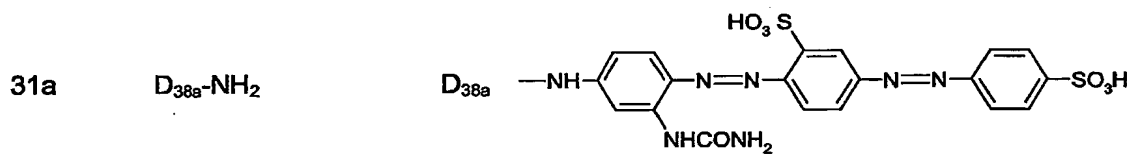


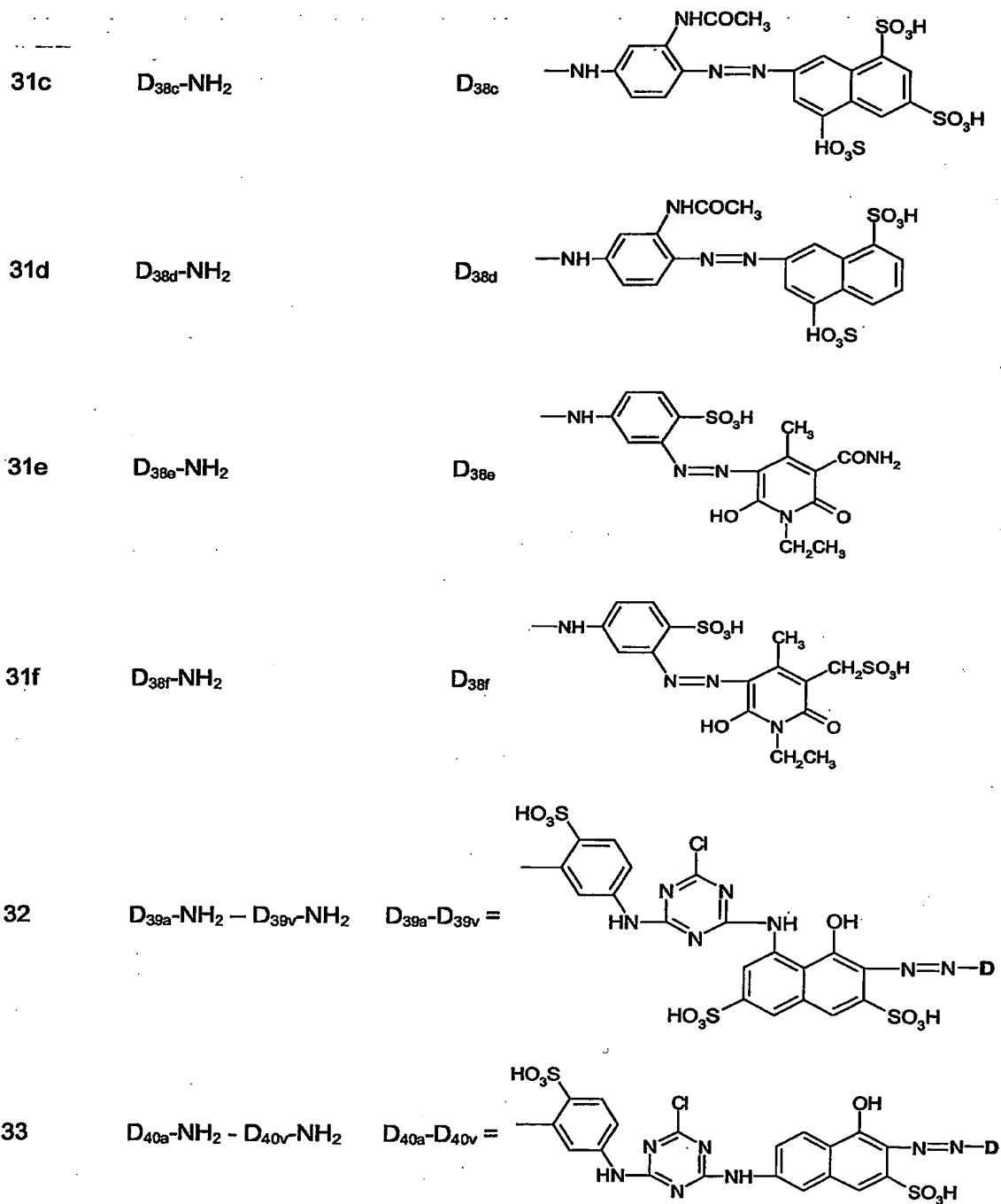
Tabelle 2:

Bsp.	Amin $D_{xy}\text{-NH}_2$	$D_{xy}$
22	$D_{29}\text{-NH}_2$	$D_{29} = $
23	$D_{30}\text{-NH}_2$	$D_{30} = $
24	$D_{31}\text{-NH}_2$	$D_{31} = $
25	$D_{32}\text{-NH}_2$	$D_{32} = $
26	$D_{33}\text{-NH}_2$	$D_{33} = $
27	$D_{34}\text{-NH}_2$	$D_{34} = $



$T_3$ :

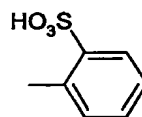




D:

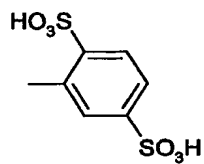
32a/33a D<sub>39a/40a</sub>-NH<sub>2</sub>

D<sub>39a/40a</sub>



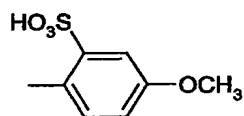
32b/33b D<sub>39b/40b</sub>-NH<sub>2</sub>

D<sub>39b/40b</sub>



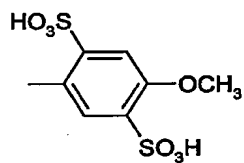
32c/33c D<sub>39c/40c</sub>-NH<sub>2</sub>

D<sub>39c/40c</sub>



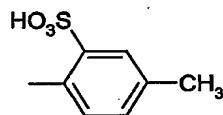
32d/33d D<sub>39d/40d</sub>-NH<sub>2</sub>

D<sub>39d/40d</sub>



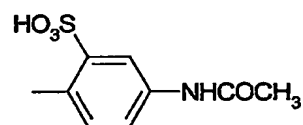
32e/33e D<sub>39e/40e</sub>-NH<sub>2</sub>

D<sub>39e/40e</sub>



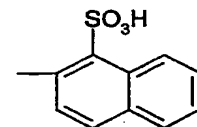
32f/33f D<sub>39f/40f</sub>-NH<sub>2</sub>

D<sub>39f/40f</sub>



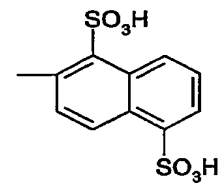
32g/33g D<sub>39g/40g</sub>-NH<sub>2</sub>

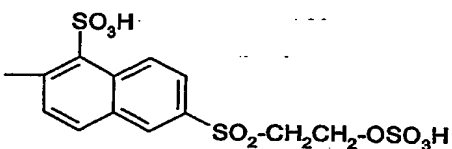
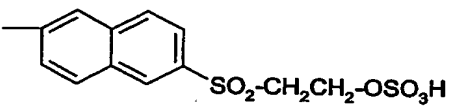
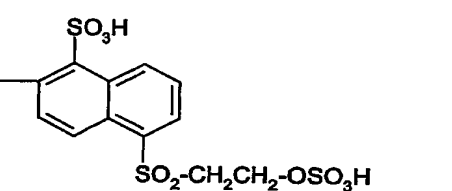
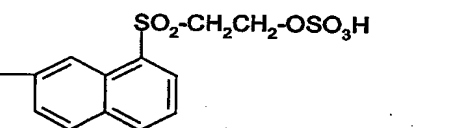
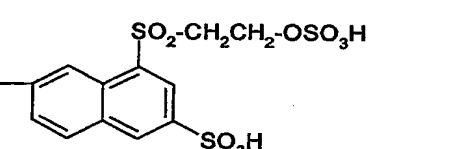
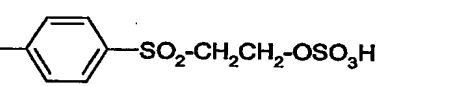
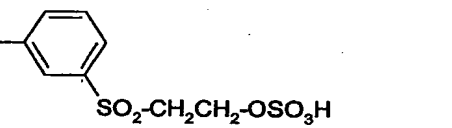
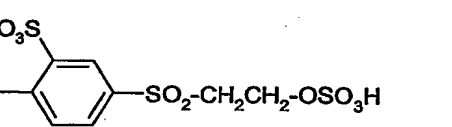
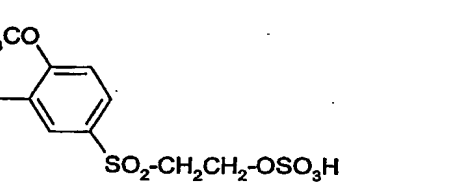
D<sub>39g/40g</sub>

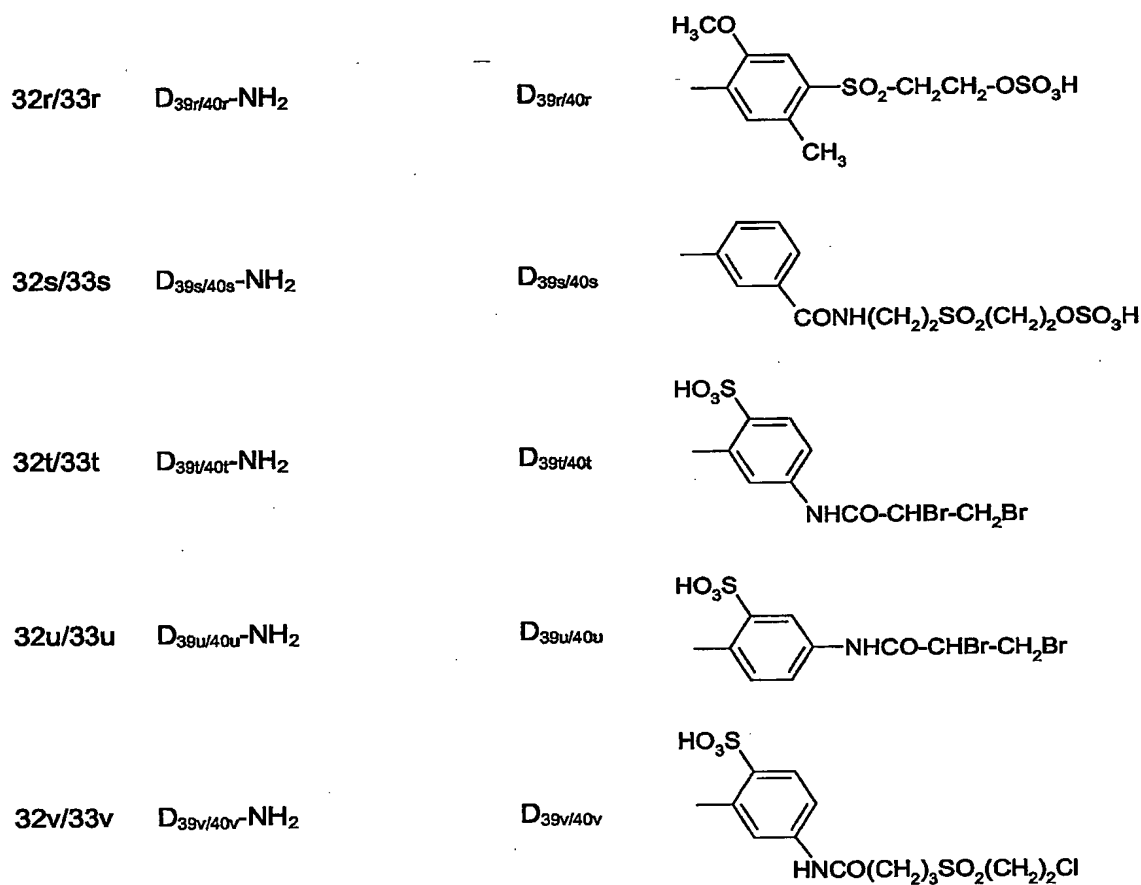


32h/33h D<sub>39h/40h</sub>-NH<sub>2</sub>

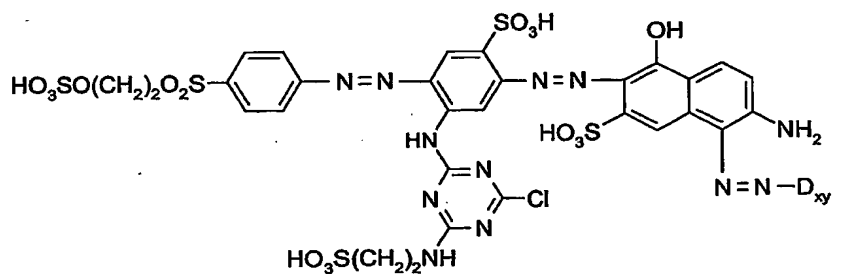
D<sub>39h/40h</sub>



32i/33i	$D_{39i/40i}-NH_2$	$D_{39i/40i}$	
32j/33j	$D_{39j/40j}-NH_2$	$D_{39j/40j}$	
32k/33k	$D_{39k/40k}-NH_2$	$D_{39k/40k}$	
32l/33l	$D_{39l/40l}-NH_2$	$D_{39l/40l}$	
32m/33m	$D_{39m/40m}-NH_2$	$D_{39m/40m}$	
32n/33n	$D_{39n/40n}-NH_2$	$D_{39n/40n}$	
32o/33o	$D_{39o/40o}-NH_2$	$D_{39o/40o}$	
32p/33p	$D_{39p/40p}-NH_2$	$D_{39p/40p}$	
32q/33q	$D_{39q/40q}-NH_2$	$D_{39q/40q}$	



Beispiele 34 bis 51: Verfährt man wie in Beispiel 21 beschrieben, verwendet jedoch anstelle der sauren Suspension der Diazoverbindung des Amins der Formel  $D_{10}-NH_2$  eine äquimolare Menge der Diazoverbindung des Amins der Formel  $D_{xy}-NH_2$ , so erhält man den Farbstoff der Formel

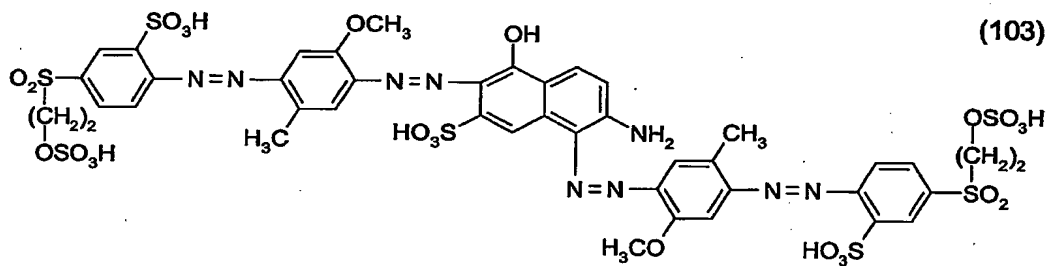


wobei  $D_{xy}$  jeweils dem in Tabelle 3 aufgeführten Rest entspricht und diesem Rest die in Tabelle 1 genannte Bedeutung zukommt. Die Farbstoffe färben Wolle und Cellulose in blau-violetten Tönen mit guten Allgemeinechtheiten.

Tabelle 3:

Bsp.	$D_{xy}$	Bsp.	$D_{xy}$	Bsp.	$D_{xy}$
34	$D_{11}$	40	$D_{17}$	46	$D_{23}$
35	$D_{12}$	41	$D_{18}$	47	$D_{24}$
36	$D_{13}$	42	$D_{19}$	48	$D_{25}$
37	$D_{14}$	43	$D_{20}$	49	$D_{26}$
38	$D_{15}$	44	$D_{21}$	50	$D_{27}$
39	$D_{16}$	45	$D_{22}$	51	$D_{28}$

Beispiel 52: Analog der in Beispiel 21 beschriebenen Vorgehensweise lässt sich die Verbindung der Formel



herstellen, die Wolle und Cellulose in einem dunkelblauen Farbton mit guten Allgemeinechtheiten färbt..

#### Färbevorschrift I

In 1500 Teile eines Färbebads, welches 45 g/l Natriumchlorid und 2 Teile des gemäß Beispiel 21 erhaltenen Reaktivfarbstoffs enthält, geht man bei 60°C mit 100 Teilen Baumwollgewebe ein. Nach 45 Minuten bei 60°C werden 20 g/l kalziniertes Soda zugegeben. Man färbt weitere 45 Minuten bei dieser Temperatur. Danach wird die gefärbte



Ware gespült, während einer Viertelstunde mit einem nichtionogenen Waschmittel kochend geseift; nochmals gespült und getrocknet.

Alternativ zur angegebenen Vorschrift kann anstatt bei 60°C auch bei 80°C gefärbt werden.

#### Färbevorschrift II

Es werden 0,1 Teile des Farbstoffs gemäss Beispiel 21 in 200 Teilen Wasser gelöst und 0,5 Teile Natriumsulfat, 0,1 Teile eines Egalisierhilfsmittels (basierend auf dem Kondensationsprodukt aus einem höheren aliphatischen Amin und Ethylenoxid) sowie 0,5 Teile Natriumacetat zugegeben. Dann wird der pH mit Essigsäure (80%) auf einen Wert von 5,5 gestellt. Das Färbebad wird 10 Minuten auf 50°C erwärmt und es werden dann 10 Teile eines Wollgewebes zugegeben. Man erwärmt innerhalb von ca. 50 Minuten auf eine Temperatur von 100°C und färbt 60 Minuten bei dieser Temperatur. Danach lässt man auf 90°C abkühlen und entnimmt das Färbegut. Das Wollgewebe wird mit warmem und kaltem Wasser gewaschen, anschliessend geschleudert und getrocknet.

#### Druckvorschrift I

3 Teile des gemäss Beispiel 21 erhaltenen Farbstoffs werden unter schnellem Rühren in 100 Teile einer Stammverdickung, enthaltend 50 Teile 5 %-ige Natriumalginatverdickung, 27,8 Teile Wasser, 20 Teile Harnstoff, 1 Teil m-nitrobenzolsulfon-saures Natrium sowie 1,2 Teile Natriumhydrogencarbonat, eingestreut. Mit der so erhaltenen Druckpaste bedruckt man ein Baumwollgewebe, trocknet und dämpft den erhaltenen bedruckten Stoff 2 Minuten bei 102°C in gesättigtem Dampf. Das bedruckte Gewebe wird dann gespült, gegebenenfalls kochend geseift und nochmals gespült, und anschliessend getrocknet.

#### Druckvorschrift II

(a) Mercerisiertes Baumwoll-Satin wird mit einer Flotte, enthaltend 30 g/l Natriumcarbonat und 50 g/l Harnstoff, foulardiert (Flottenaufnahme 70%) und getrocknet.

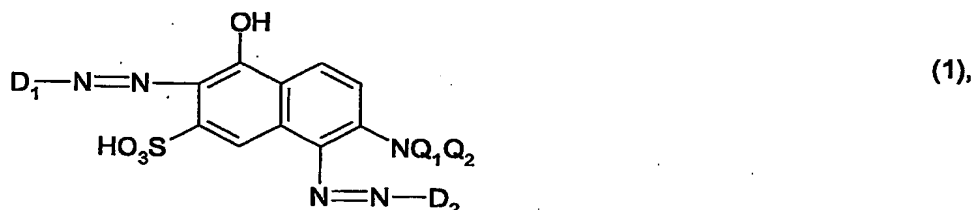
(b) Auf das gemäss Schritt (a) vorbehandelte Baumwoll-Satin wird eine wässrige Tinte, enthaltend

- 10 Gew.-% des Reaktivfarbstoffs gemäss Beispiel 21,
- 20 Gew.-% 1,2-Propylenglykol und
- 70 Gew.-% Wasser

mit einem Drop-on-Demand Inkjet-Kopf (Bubble Jet) aufgedruckt. Der Druck wird vollständig getrocknet und 8 Minuten bei 102°C im Sattdampf fixiert, kalt gespült, kochend ausgewaschen, nochmals gespült und getrocknet.

Patentansprüche:

1. Reaktivfarbstoffe der Formel

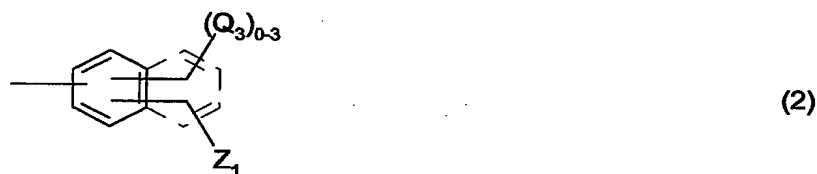


worin

$Q_1$  und  $Q_2$  unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl sind,

$D_1$  den Rest einer Diazokomponente bedeutet, die ihrerseits ein Mono- oder Disazofarbstoff ist oder diesen enthält,

$D_2$  die Bedeutung von  $D_1$  hat oder für einen Rest der Formel



steht, worin

$(Q_3)_{0-3}$  für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Carboxy und Sulfo steht und

$Z_1$  ein Rest der Formel

$-SO_2-Y$  (3a),

$-NH-CO-(CH_2)_m-SO_2-Y$  (3b),

$-CONH-(CH_2)_n-SO_2-Y$  (3c),

$-NH-CO-CH(Hal)-CH_2-Hal$  (3d) oder

$-NH-CO-C(Hal)=CH_2$  (3e)

ist,

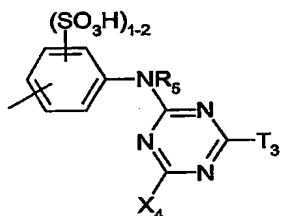
$Y$  Vinyl oder einen Rest  $-CH_2-CH_2-U$  bedeutet und  $U$  eine alkalisch abspaltbare Gruppe ist,

m und n unabhängig voneinander die Zahlen 2, 3 oder 4 sind, und Hal Halogen ist.

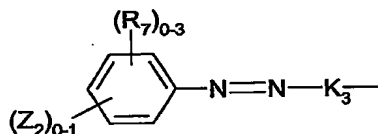
2. Reaktivfarbstoffe gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $Q_1$  und  $Q_2$  Wasserstoff bedeuten.

3. Reaktivfarbstoffe gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Y -Cl, -Br, -F, -OSO<sub>3</sub>H, -SSO<sub>3</sub>H, -OCO-CH<sub>3</sub>, -OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -OCO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -OSO<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder -OSO<sub>2</sub>-N(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)<sub>2</sub> ist.

4. Reaktivfarbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass D<sub>1</sub> einem Rest der Formel (5) oder (11)



(5) oder



(11),

entspricht, worin

R<sub>5</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl ist,

(R<sub>7</sub>)<sub>0-3</sub> für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoylamino, Carboxy und Sulfo steht, X<sub>4</sub> Fluor oder Chlor bedeutet,

Z<sub>2</sub> für einen faserreaktiven Rest der oben genannten Formel

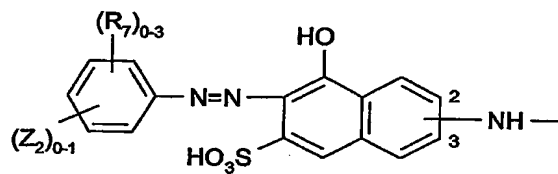
-SO<sub>2</sub>-Y

(3a),

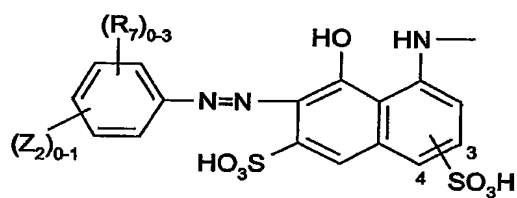
steht, worin

Y Vinyl oder  $\beta$ -Sulfatoethyl ist,

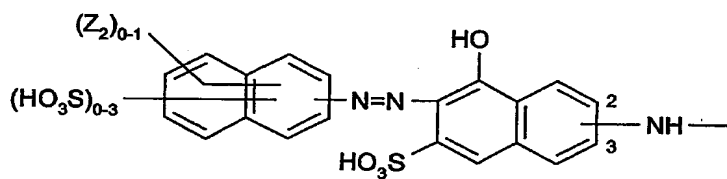
T<sub>3</sub> einen Rest der Formel



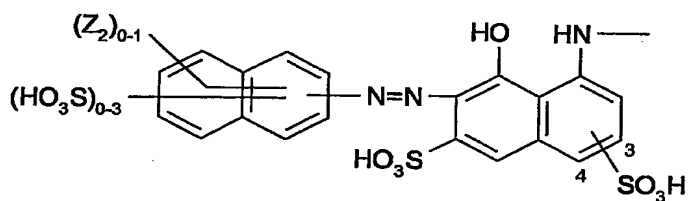
(8a),



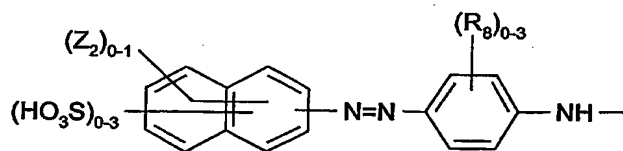
(8b),



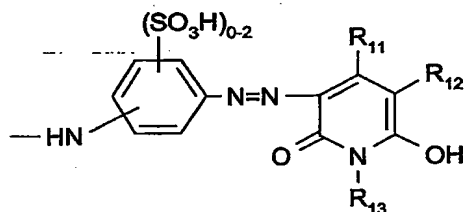
(8d),



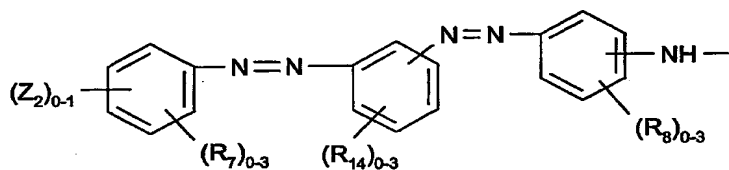
(8e),



(8f),



(8k) oder



(8m)

bedeutet, worin

$(R_7)_{0-3}$  die oben angegebene Bedeutung hat,

$(R_8)_{0-3}$  für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, Nitro, Cyan, Trifluormethyl, Sulfamoyl, Carbamoyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfato oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Amino,  $C_2$ - $C_4$ -Alkanoylamino, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Sulfomethyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfonylamino und Sulfo steht,

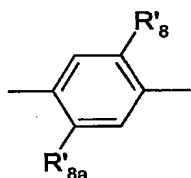
$R_{11}$  und  $R_{13}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Phenyl ist,

$R_{12}$  Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl oder Sulfomethyl bedeutet,

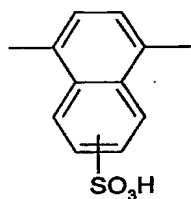
$(R_{14})_{0-3}$  für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen, Carboxy und Sulfo steht, und für

$Z_2$  die oben angegebene Bedeutung gilt,

$K_3$  für den Rest einer Kupplungskomponente der Formel



(12a) oder

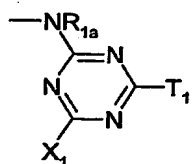


(12b)

steht, worin

$R'_8$  Wasserstoff, Sulfo oder gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy oder Sulfato substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy ist, und

$R'_{8a}$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_2$ - $C_4$ -Alkanoylamino, Ureido oder einen Rest der Formel



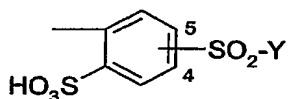
(3f)

steht, worin

$R_{1a}$  Wasserstoff ist,

$T_1$  Amino, gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy, Sulfato oder Sulfo substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino, Morpholino, gegebenenfalls im Phenylring durch Sulfo, Carboxy, Acetylamino, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenylamino oder gegebenenfalls in gleicher Weise am Phenylring substituiertes N- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl-N-phenylamino, worin das Alkyl gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiert ist oder gegebenenfalls durch 1 bis 3 Sulfogruppen substituiertes Naphthylamino bedeutet, und  $X_1$  Chlor ist.

5. Reaktivfarbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass  $D_2$  einen Rest der Formel



(2aa)

bedeutet, worin

Y Vinyl oder  $\beta$ -Sulfatoethyl ist.

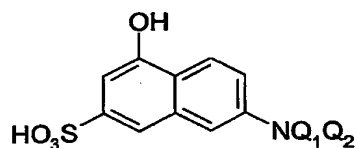
6. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der Formel (1) gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

(i) etwa ein Moläquivalent eines Amins der Formel



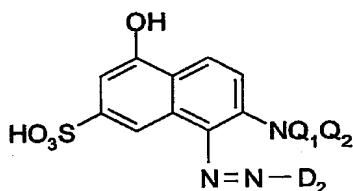
(13)

in üblicher Weise diazotiert und mit etwa einem Moläquivalent einer Verbindung der Formel



(14)

zur Verbindung der Formel



(15a)

umsetzt; und

(ii) etwa ein Moläquivalent eines Amins der Formel



(16)

in üblicher Weise diazotiert und mit etwa einem Moläquivalent der gemäss (i) erhaltenen Verbindung der Formel (15a) zu einer Verbindung der Formel (1) gemäss Anspruch 1 umgesetzt, worin für D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, Q<sub>1</sub> und Q<sub>2</sub> jeweils die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen gelten.

7. Verwendung von Reaktivfarbstoffen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5 oder die gemäss Anspruch 6 hergestellten Reaktivfarbstoffe zum Färben oder Bedrucken von hydroxylgruppenhaltigen oder stickstoffhaltigen Fasermaterialien.

8. Verwendung gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man cellulosehaltige Fasermaterialien, insbesondere baumwollhaltige Fasermaterialien, färbt oder bedruckt.

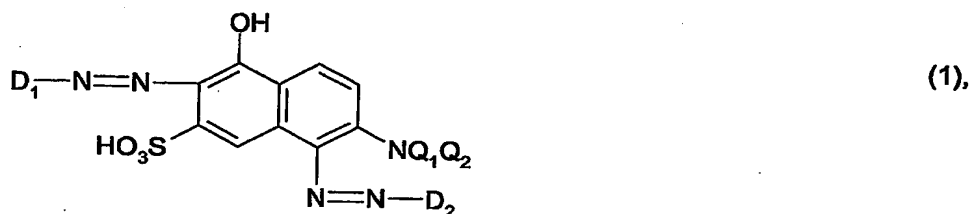
9. Wässrige Tinten, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Reaktivfarbstoff der Formel (1) gemäss Anspruch 1 enthalten.



10. Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien, Papier oder Kunststoff-Folien nach dem Tintenstrahldruck-Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Tinte gemäss Anspruch 9 verwendet.

## Zusammenfassung

### Reaktivfarbstoffe der Formel

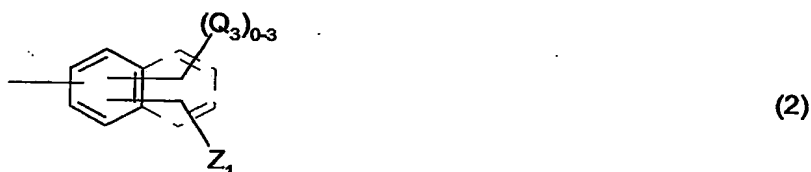


worin

$Q_1$  und  $Q_2$  unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl sind,

$D_1$  den Rest einer Diazokomponente bedeutet, die ihrerseits ein Mono- oder Disazofarbstoff ist oder diesen enthält,

$D_2$  die Bedeutung von  $D_1$  hat oder für einen Rest der Formel



steht, worin

$(Q_3)_{0-3}$  für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Carboxy und Sulfo steht und

$Z_1$  ein Rest der Formel

- $SO_2$ -Y (3a),
- NH-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-SO<sub>2</sub>-Y (3b),
- CONH-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-SO<sub>2</sub>-Y (3c),
- NH-CO-CH(Hal)-CH<sub>2</sub>-Hal (3d) oder
- NH-CO-C(Hal)=CH<sub>2</sub> (3e)

ist,

Y Vinyl oder einen Rest -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-U bedeutet und U eine alkalisch abspaltbare Gruppe ist, m und n unabhängig voneinander die Zahlen 2, 3 oder 4 sind, und

Hal Halogen ist,

eignen sich zum Färben cellulosischer oder amidgruppenhaltiger Fasermaterialien.

## PATENT COOPERATION TREATY

10/592,974  
PCT/EP2005/051044

From the INTERNATIONAL BUREAU

**PCT**NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (day/month/year) 01 September 2005 (01.09.2005)	<b>To:</b>  CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. Patent Department Klybeckstrasse 141 CH-4057 Basel SUISSE	
Applicant's or agent's file reference 4-23032		<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
International application No. PCT/EP2005/051044		International filing date (day/month/year) 09 March 2005 (09.03.2005)
International publication date (day/month/year)		Priority date (day/month/year) 19 March 2004 (19.03.2004)
Applicant CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. et al		

1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
3. (If applicable) An asterisk (\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
19 March 2004 (19.03.2004)	04101144.6	EP	11 April 2005 (11.04.2005)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Hélène CAMPIN (Fax 338 8970)

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Facsimile No. (41-22) 338.89.70

Telephone No. +41 22 338 9716

Form PCT/IB/304 (January 2004)

CKGNVYTI